This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

3 3433 06274181 8

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LXVIII.

IMPRIMERIE DE E.-J. BAILLY,
Place Sorbonne, 2.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

191

TOME SOIXANTE-HUITIÈME.

ASTOR LIBRARY
NEW-YORK

PARIS,

CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,

RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13.

1838.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Sur la Constitution des Acides Organiques;

PAR JUSTUS LIEBIG.

TRADUIT PAR HORACE DEMARÇAY.

Nous nous étions proposé, M. Dumas et moi, d'entreprendre des recherches générales sur la constitution de plusieurs classes de corps organisés; notre intention était d'abord de publier nos expériences en commun, mais nous jugeons maintenant plus convenable d'exposer chacun de notre côté les résultats auxquels nous parviendrons.

EXPOSÉ DES FAITS.

Composition de l'acide méconique et des méconates.

D'après mon analyse, la formule $C^7 H^4 O^7$ exprime la composition de l'acide méconique desséché; l'analyse du sel d'argent semble prouver que cet acide séché à

100° devient anhydre, et se combine alors aux bases sans perdre un équivalent d'eau, comme le font les acides en général. Ce sel n'avait été analysé qu'une fois et au moyen d'une si faible quantité de matière, qu'une vérification me semblait nécessaire. Les nouvelles analyses montrent que le poids atomique adopté jusqu'ici pour l'acide méconique doit être doublé ; car cet acide forme trois classes de sels avec un, deux et trois atomes de base. Chaque atome de base qui se combine à l'acide en sépare un atome d'eau ; les bases difficiles à réduire, comme la potasse, forment avec lui deux classes de sels, à un et deux atomes de base fixe. Les bases facilement réductibles, telles que l'oxide d'argent, donnent de même deux groupes de sels à deux et trois atomes de base fixe (1).

Acide méconique.

0,740 d'acide séché à + 100° donnèrent 1,132 d'acide carbonique, et 0,233 d'eau.

Ce qui donne pour 100 parties 42,30 de carbone, et 2,00 d'hydrogène.

La composition de l'acide méconique serait donc :

			Calcul.	Résultat.
14 at.	carbone.....	1070,090	42,460	42,30
8	hydrogène...	49,918	1,970	2,00
14	oxigène.....	1400,000	55,561	55,70
1 at. d'acide méconique		2520,008		

(1) Je dois à l'obligeance de M. le professeur Grégory l'acide méconique employé pour mes expériences ; il était très pur, avait une faible teinte jaune, et se volatilisait sans résidu.

Ces proportions s'accordent exactement avec celles trouvées auparavant.

Méconate d'argent.

L'acide méconique exactement neutralisé par l'ammoniaque donne une dissolution jaune qui par l'addition du nitrate neutre d'argent forme un précipité jaune épais et devient acide. Le précipité sec déflagre par l'action de la chaleur. Avec une dissolution aqueuse d'acide méconique le nitrate d'argent donna un précipité d'une blancheur éclatante qui par le lavage ne devint pas cristallin comme celui que j'avais auparavant étudié.

Lavé à l'eau froide, ce sel ne se modifie pas; mais l'ébullition continue avec de l'eau souvent renouvelée, le fait devenir jaune.

Méconate d'argent jaune.

0,909	de méconate jaune d'argent		donnèrent	0,735	chlorure d'argent.	
1,000	»	»	»	0,819	»	»
1,000	»	»	»	0,821	»	»
2,909	donnent ainsi.			2,375	de chlorure d'argent qui correspondent à	1921,4 d'oxide d'argent.

0,585 de méconate jaune d'argent, obtenu par décomposition du précipité blanc dans l'eau bouillante, ont donné 0,480 de chlorure d'argent. 100 parties du précipité contiennent donc 66,34 d'oxide d'argent, et ce sel possède la même composition que le méconate d'argent préparé au moyen de l'ammoniaque.

1° 1,166 de méconate jaune d'argent séché à + 120° ont donné 0,673 d'acide carbonique, et 0,028 d'eau.

2° 1,540 ont donné 0,894 d'acide carbonique, et 0,031 d'eau.

Ces résultats donnent pour 100 parties.

	I.	II.
Carbone.....	15,960	16,237
Hydrogène....	0,266	0,223
Oxigène.....	17,434	17,200
Oxide d'argent.	66,340	66,340
	100,000	100,000

Ces nombres correspondent à la composition théorique suivante :

14 at.	carbone.....	1070,090	16,368
2	hydrogène.....	12,479	0,190
11	oxigène.....	1100,000	16,828
3	oxide d'argent .	4354,830	66,614
1 at. de méconate jaune d'argent		6537,399	100,000

Méconate d'argent blanc.

Le méconate d'argent blanc fond lorsqu'on le chauffe sans déflagrer et laisse de l'argent métallique brillant.

1^{gr},077 séchés à 120° ont laissé 0,566 d'argent.
0^{gr},923 » 0,480 »

100 parties de sel contiennent ainsi 52,3 d'argent, qui correspondent à 56,179 d'oxide.

De plus 1,0495 ont donné 0,758 d'acide carbonique et 0,051 d'eau, ce qui pour 100 parties présente :

Carbone.....	20,000
Hydrogène.....	0,480
Oxigène.....	23,341
Oxide d'argent....	56,179
	100,000

Ces nombres correspondent à la composition suivante :

14 at.	carbone.....	1070,09	20,580
4	hydrogène.....	24,96	0,480
12	oxigène.....	1200,00	23,100
2	oxide d'argent..	2902,6	55,840
		5197,65	100,000

Acide coménique (1) (Acidum comenicum. Berzelius).

L'acide coménique forme avec l'oxide d'argent deux sels différens. Neutralisé par l'ammoniaque, il donne aussi une dissolution jaune et forme avec l'oxide d'argent un précipité jaune volumineux. Le nitrate d'argent donne avec une dissolution d'acide coménique un précipité blanc grenu. La chaleur ne les fait déflagrer ni l'un ni l'autre. L'acide coménique employé avait été préparé par l'ébullition prolongée de l'acide méconique avec de l'acide hydrochlorique concentré.

(1) C'est le nom que M. Berzélius a proposé pour l'acide métaméconique; M. Liebig l'ayant adopté, le traducteur a dû le faire passer en français.

Coménate d'argent jaune.

0,428	de sel ont donné	0,251	d'argent.
0,890	»	0,520	»
0,420	»	0,243	»
0,534	»	0,300	»
2,272	»	1,314	d'argent.

100 parties de sel fournissent par conséquent 57,83 d'argent, qui correspondent à 62,1082 d'oxide.

1° 0,8125 ont donné 0,552 acide carb. et 0,044 d'eau.
2° 1,1625 » 0,8565 » 0,073 »

Le sel contient donc en 100 parties :

	I.	II.
Carbone.....	18,800	20,284
Hydrogène.....	0,601	0,697
Oxigène.....	18,491	16,912
Oxide d'argent..	62,108	62,107

Ce qui correspond à la composition suivante :

12 at.	carbone.....	917,220	19,740
4	hydrogène.....	24,950	0,537
8	oxigène.....	800,000	17,243
2	oxide d'argent..	2903,200	62,480
		4645,379	100,000

Coménate d'argent blanc.

0,572 ont donné 0,230 d'argent.
0,647 » 0,262 »

100 parties contiennent ainsi 40,36 = 43,5458 d'oxide d'argent.

Le poids atomique de l'acide combiné à l'oxide d'argent est 1866,4. Au contraire, celui de l'acide séché à + 100° est 1967.... Les deux substances diffèrent d'un atome d'eau qui par la combinaison a été séparé de l'acide cristallisé.

La composition de ce sel est donc :

C^{12}.....	917,220	27,74
H^{6}.....	37,430	1,13
O^{9}.....	900,000	27,20
Ag O.....	1451,610	43,93

Citrate d'argent.

J'ai préparé ce sel par précipitation du citrate acide d'ammoniaque avec le nitrate d'argent. C'est une poudre d'une blancheur éclatante qui se colore à peine sous l'influence de la lumière et supporte, sans rien perdre de son poids, une température de + 120°. Lorsqu'on fait sécher ce sel avec la précaution de ne pas le presser tant qu'il est humide, on obtient un produit très poreux qui s'allume par le contact d'un corps en combustion, brûle comme de l'amadou, sans produire d'explosion ; le dégagement de gaz n'est pas assez violent pour projeter une partie du sel.

1° 0,7705 de citrate d'argent séché à + 100° ont donné 0,485 d'argent.

2° 0,900 de citrate d'argent séché à + 100° ont donné 8,5665 d'argent.

3° 0,784 de citrate séché à + 100° ont donné 0,500 d'argent.

1000 p. de sel d'argent donnent ainsi	1°	630,2 d'argent.
	2°	629,5 »
	3°	629,7 »
corresp. à 67,660 p. c. d'oxide d'arg.		1889,4 »
		629,8 »

En outre 1,5425 de citrate ont fourni 0,778 d'acide carbonique et 0,134 d'eau; une seconde analyse a donné pour 1,2705 de sel d'argent, 0,643 d'acide carbonique et 0,238 d'eau.

Nous avons alors en 100 parties :

	I.	II.
Carbone.....	13,940	13,99
Hydrogène....	0,979	0,98
Oxigène.....	17,421	17,37
Oxide d'argent.	67,660	67,66

La composition théorique du citrate d'argent serait par conséquent :

12 at.	carbone.....	917,220	14,254
10	hydrogène.....	62,397	0,969
11	oxigène.....	1100,000	17,095
3	oxide d'argent..	4354,800	67,682
1 atome		6434,417	100,000

D'après la formule adoptée jusqu'à ce jour pour l'acide citrique on eût dû obtenir pour 1000 parties 619,3 d'argent, et de plus 103,0 d'eau; mais la moyenne de mes résultats est 629,8 d'argent, et seulement 88,2 d'eau.

Acide pyrocitrique.

L'acide citrique cristallisé chauffé dans un appareil distillatoire à une température supérieure à celle de son point de fusion, perd d'abord une quantité d'eau considérable; puis, si l'opération marche vivement, il fournit une liqueur oléagineuse à peine colorée. Evaporée doucement à l'air, celle-ci se prend en une masse de cristaux aciculaires. Pendant cette période il ne se forme aucun gaz inflammable. Vers la fin de la distillation, le résidu contenu dans la cornue brunit, il passe une matière épaisse, colorée, qui se trouble par addition d'eau. Cette dernière sépare une faible quantité d'une huile empyreumatique noire, et retient en dissolution le même acide produit au commencement de la distillation. On admet généralement qu'il se forme dans ces circonstances deux acides pyrogénés; tous les cristaux que j'ai vus avaient la même forme, et les deux produits acides de la décomposition m'ont fourni des sels semblables et possédant les mêmes propriétés.

M. Robiquet, dans son mémoire sur la distillation de l'acide citrique, donne une explication satisfaisante de la différence grande en apparence qui existe entre les produits obtenus à diverses périodes. Le premier acide qui distille est, selon lui, de l'acide pyrocitrique hydraté; le

dernier au contraire le même acide anhydre. Ce dernier mis en contact avec l'eau se change en acide hydraté et seulement alors il prend une apparence cristalline.

MM. Dumas et Baup ont analysé l'acide pyrocitrique. Le premier chimiste se servit, pour préparer le sel de plomb, de l'acide obtenu pendant tout le cours de l'opération et préalablement purifié. Baup n'employa que les cristaux qui s'étaient formés dans les dernières eaux-mères. Mais comme ce chimiste, au lieu de décrire ses expériences, a l'habitude de nous donner uniquement ses opinions exprimées en formules, il devient impossible de juger du plus ou moins d'exactitude de ces dernières, et l'on est obligé de regarder ses analyses comme imaginaires, précisément parce que pour les autres elles n'existent pas. J'ai donc répété les analyses sur de l'acide pyrocitrique identique quant à ses propriétés avec l'acide citrique de M. Baup. Le sel d'argent de cet acide se décompose sans déflagrer ; il s'allume au contact d'un corps en combustion, brûle avec une flamme blanche, et laisse de l'argent métallique doué de beaucoup d'éclat.

0,522 de sel d'argent ont donné 0,326 d'argent, correspondant pour 100 parties à

67,2163 d'oxide d'argent,
32,7837 d'acide.

100,0000

Ce résultat nous donne pour l'acide pyrocitrique le poids atomique 704,... qui s'accorde exactement avec celui que M. Dumas a déterminé au moyen du sel de plomb, et avec le nombre donné par M. Baup.

L'acide citrique perd par la fusion une quantité d'eau notable ; si l'on cesse de chauffer au moment où on remarque une odeur empyreumatique, il reste une masse vitreuse, qui dissoute dans l'eau cristallise facilement. Les cristaux me parurent différens de ceux de l'acide citrique, ils donnèrent un sel d'argent différent par ses caractères extérieurs du citrate. Il n'était pas grenu et cristallin comme ce dernier, mais présentait une poudre d'une extrême finesse, passant facilement à travers le filtre et difficile à laver. Séché, ce sel d'argent s'allume aussi et brûle avec une espèce de déflagration, mais l'argent s'étend alors en larges végétations ; ce qui n'a pas lieu pour le citrate. L'analyse ne montra aucune différence sensible dans les deux sels, 1000 parties donnèrent 627 — 629 d'argent, 90,2 d'eau, et 146 de carbone.

Acide cyanurique.

L'acide cyanurique forme avec les oxides métalliques trois classes de sels : les cyanurates alcalins contiennent 1 et 2 atomes de base fixe ; l'oxide d'argent offre une troisième espèce de sel.

Sel communément nommé cyanurate acide de potasse.

0,720 de sel de potasse sec ont donné 0,345 de cyanate de potasse ; fondu, 1,320 ont donné 0,634.

100 parties de cyanurate de potasse fournissent donc 48,00 de cyanate.

1 atome de potasse y est ainsi combiné dans ce sel à 1532,2 d'acide cyanurique.

Mais le poids atomique de l'acide séché à + 100 est 1627,16, et sa formule est $Cy^e H^e O^e$. Le poids atomique de l'acide combiné à la potasse dans le sel analysé est juste d'un atome d'eau plus faible que celui de l'acide sec. Il y a donc eu séparation d'un atome d'eau pendant la combinaison avec la potasse.

La composition du cyanurate de potasse est :

				Calcul.	Résultat.
6 at.	cyanogène.	989,730	1514,689	72,0	72,28
4	hydrogène.	24,959			
5	oxigène...	500,000			
1	potasse.....		589,916	28,0	27,72
1 at.	cyanurate de potasse.		2104,605	100,0	100,00

D'après la formule généralement adoptée pour l'acide cyanurique anhydre, le sel de potasse devrait contenir en 100 parties :

Potasse.....	26,61
Acide cyanurique..	73,39
	100,00

Sel communément nommé cyanurate neutre de potasse.

0,538 de sel sec ont donné 0,422 de cyanurate de potasse.
0,900 » 0,696 » »

D'après la première analyse 100 parties de sel donnent 78,4 de cyanate de potasse, d'après la seconde 77,3.

Comme ce sel contient deux fois autant de potasse

que le précédent, le poids atomique de l'acide combiné à 2 atomes de potasse est 1402,9. Il suffit de retrancher deux atomes d'eau du poids atomique de l'acide cyanurique desséché pour obtenir ce nombre.

J'ai brûlé ce sel avec de l'oxide de cuivre pour déterminer la quantité d'hydrogène qu'il contenait : 1,1315 de cyanurate de potasse ont donné 0,057 d'eau ; 1,610 ont donné 0,0805.

Le sel consiste ainsi en

			Résultat.	
		Calcul.	1°	2°
6 at. cyanogène.	989,730			
2 hydrogène.	12,479	0,483	0,503	0,555
4 oxigène...	400,000			
2 potasse....	1179,832	45,69	45,70	44,6

Le sel fût-il composé de 1 atome d'acide cyanurique sec = $Cy^6 H^6 O^6$, et de 2 atomes de potasse, il eût dû donner en 100 parties :

Hydrogène.....	1,333
Potasse.....	42,03

Si la composition admise jusqu'à ce jour est exacte, le sel doit dégager par la fusion du carbonate acide d'ammoniaque anhydre et pur, et laisser du cyanate de potasse.

$$C^6 N^6 H^6 O^6 + 2KO = C^4 N^4 O^4 + 2KO + 6^2 O^4 N^2 H^6.$$

D'après mes analyses, au contraire, il n'y a pas ici assez d'hydrogène et d'oxigène pour transformer l'acide cyanique séparé en acide carbonique et ammoniaque; une quantité notable doit dès lors se dégager à l'état libre

ou se sublimer comme acide cyanurique insoluble. L'expérience vient confirmer cette conclusion.

Cyanurate d'argent.

L'acide cyanurique exactement neutralisé par l'ammoniaque forme avec le nitrate d'argent un épais précipité blanc caillebotteux, et la liqueur devient acide. Pour obtenir un sel d'une composition constante, il faut ajouter à l'acide cyanurique de l'ammoniaque en excès, et faire bouillir le précipité pendant un quart-d'heure dans la dissolution alcaline.

Le cyanurate d'argent est un sel d'une blancheur éclatante qui ne se noircit pas à la lumière, sa couleur n'est nullement altérée à la température de l'acide sulfurique bouillant à environ + 300°, il dégage généralement un peu d'ammoniaque si l'on a tardé à le laver à l'eau bouillante. Le précipité séché vivement absorbe avec grande avidité un peu d'humidité atmosphérique, circonstance qui rend très difficile la détermination exacte de son poids atomique.

			Argent.	Pour cent.
Séchés à + 100°	0,690	ont donné	0,483	70
»	0,840	»	0,588	70
Séchés à + 240°	0,510	»	0,361	70,65
»	0,712	»	0,502	70,42
Séchés à + 300°	0,694	»	0,494	71,1

1° 1,1985 ont donné 0,357 d'acide carbonique et 0,009 d'eau.

2° 1,279 ont fourni 0,3665 d'acide carbonique et 0,015 d'eau, ce qui donne pour 100 parties :

	I.	II.
Carbone.....	8,240	7,9181
Hydrogène.....	0,0007	0,0013
Oxide d'argent..	76,3597	76,3597

La composition théorique de ce sel est ainsi :

6 at.	carbone.....	458,61	8,17
6	azote.....	531,12	»
3	oxigène.....	300,00	»
	hydrogène.....	»	»
3	oxide d'argent..	4354,80	77,14
		5644,530	

Supposant que le sel eût été composé comme le second cyanurate de potasse, 1 atome de cyanurate d'argent eût dû donner 2 atomes d'argent et 1 atome d'eau, ou en 100 parties 26 d'eau et 627 d'argent. Mais les nombres les plus faibles obtenus par la détermination donnent pour ce dernier 700, et pour 1000 parties seulement 8 parties d'eau, il est impossible que cet hydrogène soit partie constituante du sel.

Acide aspartique.

J'ai préparé de l'acide aspartique très blanc et parfaitement pur de potasse en faisant bouillir de l'asparagine avec une dissolution de potasse caustique, tant qu'il s'est dégagé la moindre trace d'ammoniaque, sursaturant ensuite par l'acide hydrochlorique, évaporant à siccité dans l'eau bouillante, et reprenant le résidu par l'eau.

0,583 d'acide aspartique desséché à + 100° ont donné

0,776 d'acide carbonique et 0,280 d'eau. L'azote est dans cet acide au carbone dans le rapport de 1 à 8.

L'acide aspartique contient donc :

			Calcul.	Résultat.
8 at.	carbone.....	611,480	36,47	36,77
2	azote.....	177,040	»	»
14	hydrogène...	87,356	5,21	5,33
8	oxigène.....	800,000	»	»

Aspartate d'argent.

0,533 de sel ont donné 0,330 d'argent.

0,663 » 0,412 »

1,196 0,742

100 parties de sel contiennent ainsi 62,04 d'argent = 66,62 d'oxide d'argent.

En outre 1,0715 d'aspartate d'argent ont donné 0,546 d'acide carbonique et 0,1435 d'eau.

		Calcul.	Résultat.	
8 at.	carbone.....	611,480	14,04	14,07
2	azote.....	177,040	»	»
10	hydrogène....	62,397	1,41	1,47
6	oxigène.....	600,000	»	»
2	oxide d'argent.	2903,200	66,67	66,62
		4354,117		

Acide gallique.

Il résulte d'expériences faites au laboratoire de Giessen, par M. le professeur Otto de Brunswick, que le

véritable poids atomique de l'acide gallique était resté jusqu'ici inconnu ; cet acide se combine dans ses sels avec 2 atomes de base, soit 1 atome d'eau et 1 atome de base fixe, soit avec 2 atomes de base fixe. L'acide qui a servi à préparer les sels d'ammoniaque et de plomb avait la composition connue.

0,533 d'acide gallique séché à + 100° ont donné 0,969 d'acide carbonique et 0,172 d'eau, ce qui donne en 100 parties.

			Calcul.	Résultat.
7 at.	carbone.....	535,045	49,85	50,26
6	hydrogène.....	37,438	3,45	3,58
5	oxigène.....	500,000	46,62	46,16
		1072,483	100,00	100,00

Gallate acide d'ammoniaque.

Ce sel avait été préparé par M. Robiquet, il avait une faible teinte d'un jaune gris, et ne perdait rien de son poids par l'action de la chaleur.

1° 0,512 ont donné 0,857 acide carbon. et 0,212 eau.
2° 0,548 » 0,947 » 0,216 »
3° 0,5115 » 0,862 » 0,207 »

Ces résultats donnent pour 100 parties :

	1°	2°	3°
Carbone.....	46,28	47,62	46,53
Hydrogène.....	4,49	4,38	4,47
Oxigène et azote	49,23	49,00	49,00

Ils conduisent à la formule :

			En cent parties.
14 at.	carbone.....	1070,09	47,6
16	hydrogène ..	99,83	4,44
2	azote.....	177,04	»
9	oxigène.....	900,00	»
		2246,96	

Gallate de plomb jaune.

J'obtins ce sel en précipitant l'acétate de plomb employé en excès par l'acide gallique pur ; le précipité est d'abord blanc et floconneux, par l'ébullition il devient jaune et grenu ; séché il prend une couleur grise sans rien perdre de son poids.

1,300 de ce sel ont donné 0,990 d'oxide de plomb = 76,15 pour cent.

1,577 ont donné 1,199 d'oxide de plomb = 76,03.

1,2253 ont donné 0,6645 acide carbon. et 0,060 d'eau.

1,0100 » 0,541 » 0,051 »

Ce qui fait pour 100 parties de sel :

	I.	II.
Carbone.	14,986	14,676
Hydrogène.	0,523	0,551
Oxigène.	8,411	8,689
Oxide de plomb. .	76,090	76,090

Ces nombres correspondent à la formule suivante :

7 at.	carbone	535,048	14,71
2	hydrogène.	12,479	0,34
3	oxigène	300,000	8,25
2	oxide de plomb . .	2789,000	76,70
		3636,527	100,00

Gallate de plomb blanc.

Pour obtenir ce sel il suffit de verser de l'acétate de plomb dans une dissolution aqueuse d'acide gallique, avec la précaution de conserver un excès de cette dernière. Il se forme aussitôt un précipité qui se change au bout de quelques heures en une poudre cristalline blanche, ayant à peine une teinte grise; vus à la loupe les cristaux sont brillans et transparens.

0,728 de sel séché à + 100° m'ont donné 0,422 d'oxide de plomb, ce qui équivaut à 58,1 pour cent p.

M. le professeur Otto obtint par la combustion de 0,7365 de gallate 0,585 d'acide carbonique et 0,113. Ce qui donne pour 100 parties.

Carbone.	21,8
Hydrogène.	1,6
Oxigène.	18,5
Oxide de plomb . . .	58,1

Correspondant à la formule :

14 at.	carbone	1070,090	22,190
10	hydrogène.	62,479	1,296
9	oxigène	900,000	18,649
2	oxide de plomb . .	2789,000	57,874
		4821,487	100,000

Ce sel perd à la température de +160° 1 atome d'eau; sa composition est dès lors exprimée par la formule $C^7 H^4 O^4 + P O$.

Acide tannique.

D'après les analyses de M. Berzelius, M. Pelouze et moi, la formule empirique de l'acide tannique desséché est $C^{18} H^{16} O^{12}$. Cet acide forme avec les bases plusieurs classes de sels. M. Berzelius a trouvé que le précipité obtenu par précipitation de l'acétate de plomb avec l'acide tannique, perd de l'acide par l'ébullition dans l'eau, et qu'il reste une combinaison contenant 34,21 pour cent d'oxide de plomb. Le poids atomique de l'acide tannique est d'après cela 2682.... et l'expérience semble prouver que cet acide se combine à l'oxide de plomb sans perdre un atome d'eau. L'analyse du sel de cuivre faite par M. Berzelius vient contredire cette présomption, les résultats obtenus calculés pour 2 atomes de plomb s'accordent bien mieux avec la composition suivante :

				Résultat de M. Berzelius.
36 at.	carbone	2751,660	52,52	52,49
30	hydrogène. . . .	187,192	3,57	3,79
23	oxigène	2300,000	43,91	43,72
		5238,852		

Le sel de plomb analysé par Berzelius serait le poids de l'acide tannique écrit plus haut :

			Résultat de M. Berzelius.
	5238,852	66,09	65,79
2 at. d'oxide de plomb	2689,000	33,91	34,21
	7927,852	100,00	100,00

Je considère ces nombres comme exprimant la composition exacte de l'acide analysé par M. Berzelius; l'acide combiné au plomb n'était pas exposé à l'air aux mêmes altérations que pouvait subir l'acide libre. Je ne puis m'expliquer autrement l'excès d'hydrogène provenant de la combustion de l'acide libre, le carbone correspond exactement avec le résultat du calcul, et admettre une erreur d'opération dans une analyse, pour cela seul qu'elle ne s'accommode pas à nos vues, me semble prématuré. Je me suis vu dès lors entraîné à faire sur les tannates de plomb quelques expériences bien propres à diriger nos idées dans une voie plus précise.

Si l'on verse une dissolution d'acide tannique pur dans une dissolution bouillante d'acétate de plomb, en conservant toujours un excès de cette dernière, il se forme un précipité jaune pulvérulent; c'est un nouveau tannate de plomb. Il suffit de le faire bouillir un quart d'heure dans la liqueur qui contient beaucoup d'oxide de plomb, mais aussi un fort excès d'acide acétique, pour être sûr d'avoir un sel parfaitement pur et d'une composition bien constante.

Il est si peu soluble, que les dernières eaux de lavage ne sont plus colorées par l'hydrogène sulfuré. Séché à la température ordinaire, le précipité est jaune; mais exposé à 100°, il devient peu un gris.

0,440 de sel préparé avec de l'accide tannique tout-à-fait incolore, ont laissé 0,279 d'oxide de plomb = 63,4 pour cent.

1,530 ont donné 0,980 = 64,0 pour cent.
0,621 » 0,398 = 64,09 »
1,454 » 0,145 d'eau et 1,079 d'acide carbon.

100 parties de ce tannate de plomb contiennent ainsi :

Carbone.....	20,541
Hydrogène.....	1,110
Oxigène.....	12,519
Oxide de plomb...	63,830
	100,000

correspondant à la composition suivante :

18 at.	carbone.....	1375,83	21,09
10	hydrogène.....	62,39	0,95
9	oxigène.....	900,00	13,81
3	oxide de plomb..	4183,50	64,15
		6521,72	100,00

Une autre portion de ce sel préparé au moyen d'un acide tannique un peu coloré contenait 63,4—63,7 et 63,0 d'oxide de plomb ; ce qui prouve combien la composition de ce sel est constante.

La composition de l'acide contenu dans ce sel nous montre que le sel de plomb analysé par M. Berzelius doit avoir la formule suivante :

$$2(C^{18}\,H^{10}\,O^{9} + \left\{\begin{matrix} 2Pb\,O \\ 4H^{2}\,O \end{matrix}\right\} + Aq,$$

ou celle-ci :

$$C^{18}\ H^{10}\ O^{9} + \left\{ \begin{matrix} 2H^{2}\ O \\ Pb\ O \end{matrix} \right\} + \tfrac{1}{2}Aq.$$

La combinaison parfaitement analogue que forme l'acide gallique me semble lever tous les doutes à cet égard.

Acide tartrique.

L'acide tartrique a déjà été analysé tant de fois et avec les mêmes résultats, qu'une nouvelle analyse en peut paraître superflue. Néanmoins j'ai cru devoir déterminer la composition de son sel d'argent : 0,963 de tartrate d'argent ont donné 0,571 d'argent. Ainsi le poids atomique de l'acide est 827,9, et le tartrate d'argent a la même composition que le tartrate de plomb analysé par M. Berzelius.

J'ai cherché, mais sans succès, à préparer le sel double de tartrate de potasse et tartrate d'argent décrit dans plusieurs ouvrages. Si l'on verse du nitrate d'argent dans une dissolution de grand excès de tartrate neutre de potasse, il se dépose par le refroidissement un sel en paillettes argentées qui ne contient pas une trace de potasse, c'est du tartrate d'argent pur. Faites bouillir de l'oxide d'argent avec de la crème de tartre, il se dégage de l'acide carbonique, la liqueur devient bientôt neutre, et elle donne en se refroidissant de l'acétate d'argent.

Le tartrate d'argent consiste en

	Résultat.	Calcul.
Oxide d'argent.....	63,6864	63,60
Acide tartrique.....	36,3136	36,40
	100,0000	100,00

Émétique.

Les recherches de Dulk, Walquist et Brandes, nous apprennent que l'émétique fraîchement cristallisé contient 2 atomes d'eau qu'il perd à + 100°; 1000 parties d'émétique perdent donc 51,25 d'eau.

0,844 d'émétique, séché à 100°, brûlé avec l'oxide de cuivre, ont fourni 0,453 d'acide carbonique et 0,100 d'eau.

0,6835 ont donné 0,071 d'eau.
0,900 » 0,098 »

En moyenne 1000 parties d'émétique ont donné par la combustion 106,4 d'eau.

1 atome d'émétique = 4164,23 doit fournir, quand on le brûle, 4 atomes d'eau = 44,92 ; 1000 parties doivent donc en donner 108... J'ai obtenu 106,4 d'eau, nombre qui s'approche autant que possible de l'hypothèse d'après laquelle ce sel, séché à + 100°, contient 8 atomes d'hydrogène. Si l'on expose de l'émétique desséché à + 100°, à une plus haute température sur une flamme d'alcool dans un tube de verre qu'on tourne continuellement afin de forcer le sel à changer toujours de place, il supporte une chaleur de + 300 sans perdre rien de sa blancheur. Mais il abandonne alors une quantité considérable d'eau qui se condense à l'extrémité supérieure du tube, d'où il est facile de l'enlever avec du papier-joseph.

1,182 d'émétique (séché à + 100°) ont perdu à + 300° 0,065 d'eau.
0,939 ont perdu 0,051 d'eau.
0,970 ont perdu 0,053 d'eau.

1000 parties de sel séché à + 100° donnent donc, exposés à une plus haute température, 54,6 d'eau sans se colorer le moins du monde. Mais c'est juste la moitié de ce qu'on obtient par la combustion. L'émétique séché à + 100° donne en tout 4 atomes d'eau, ainsi 8 atomes d'hydrogène ; 2 de ces atomes d'eau partent à une température plus élevée, l'acide du sel restant ne peut donc pas contenir plus de 4 atomes d'hydrogène.

Si l'on retranche d'un atome d'émétique séché à

+ 100°..... $C^8\ H^8\ O^{10} + \left\{ \begin{matrix} K\ O \\ Sb^2\ O^5 \end{matrix} \right.$

2 atomes d'eau..... $H^4\ O^2$

il reste pour le sel chauffé à

+ 300°..... $C^8\ H^4\ O^8 + \left\{ \begin{matrix} K\ O \\ Sb^2\ O^5 \end{matrix} \right.$

1° 0,870 d'émétique séchés à + 300° ont donné par la combustion 0,052 d'eau et 0,489 d'acide carbonique.

2° 3,510 ont donné 0,215 d'eau. Ces résultats font pour 1000 parties de sel 60,97 d'eau.

D'après la formule $C^8\ H^4\ O^8 + \left\{ \begin{matrix} K\ O \\ Sb^2\ O^5 \end{matrix} \right\}$ 1000 parties devraient donner 57,10 d'eau. On peut par conséquent considérer la formule suivante comme représentant la véritable composition de l'émétique :

			Calcul (1).	Résult.
8 at.	carbone.....	611,480	15,27	15,54
4	hydrogène.....	24,959	0,64	0,67
8	oxigène.....	800,000	20,55	»
1	potasse.....	589,916	14,98	»
1	oxide d'antimoine..	1912,904	48,56	»
1 at.	d'émétique..	3939,259	100,00	

Acide racémique.

1,162 de racémate d'argent m'ont donné 0,687 d'argent métallique, le sel consiste donc en :

	Résultat.	Calcul.
Oxide d'argent....	63,527	63,60
Acide.....	36,272	36,40
	100,000	100,00

Ces nombres prouvent que ce sel a la même composition que le racémate de plomb.

Racémate d'oxide d'antimoine et de potasse.

On admet généralement que ce sel est analogue pour sa composition avec l'émétique. Pour m'en assurer j'ai déterminé la quantité de potasse qu'il contient. Je brûlai

(1) Dans cette combustion, j'ai obtenu tout l'acide carbonique formé; la potasse n'en a pas retenu. La raison en est évidente; chaque atome de potasse est entouré d'un atome d'oxide d'antimoine qui fond à la chaleur rouge et chasse l'acide carbonique qui se serait combiné à la potasse.

le racémate séché à la température ordinaire dans un creuset fermé, dissolvis dans l'eau le carbonate formé, neutralisai par l'acide hydrochlorique, évaporai au bain-marie et fis fondre le résidu ; 4,509 m'ont fourni 0,969 de chlorure de potassium, qui pour 100 parties de racémate donnent 21,07 de chlorure, correspondant à 13,46 de potasse. D'après la formule $2(C^4 H^4 O^5) + \begin{cases} K\,O \\ Sb^2\,O^5 \end{cases}$ il devait contenir 13,440 de potasse.

Ce sel contient aussi, comme l'émétique, une certaine quantité d'eau qu'il perd aisément à + 100°. Exposé ensuite à une température supérieure, le racémate en perd une nouvelle portion ; 2,686 ont perdu à + 260° sans changer du tout de couleur 0,150 d'eau, 1000 parties en perdent ainsi 55,02. La composition de ce sel double est donc absolument la même que celle de l'émétique.

Acide malique.

MM. Richardson et Merzdorff se sont occupés, l'année dernière, de recherches sur quelques malates ; je donne ici leurs résultats que je regarde comme exacts.

Malate de chaux.

L'acide malique se combine, comme on sait, en deux proportions avec la chaux; il forme un sel acide qui cristallise aisément, et un sel neutre qui est à peu près insoluble.

Malate de chaux neutre. Lorsqu'on arrose du carbonate de chaux d'acide malique étendu, la dissolution a

la température ordinaire est complète. Mais la liqueur réagit fortement acide, quel que soit l'excès de chaux.

Échauffée jusqu'à l'ébullition, elle se prend en une espèce de bouillie cristalline à peine soluble dans l'eau et l'acide malique en excès. La formule $\overline{M}$ CaO + *aq*, exprime la composition de ce sel : à + 200° il perd son eau. L'acide malique exactement neutralisé avec de l'eau de chaux et évaporé dans le vide, donne de grands feuillets minces et brillans. L'eau mère réagit acide. Les cristaux sont très solubles dans l'eau, on peut les réformer par évaporation spontanée. Mais si l'on échauffe jusqu'à l'ébullition, le malate blanc insoluble mentionné plus haut se précipite.

0,418 de sel séché sur l'acide sulfurique ont perdu à + 100° 0,068, à + 150° 0,052, à 180°, où la perte s'arrêta, 0,0115, en tout 715 correspondant à 17 o/o d'eau.

0,1715 de sel séché à 200° ont laissé 0,098 de carbonate de chaux; on en déduit le poids atomique 1076. Le poids atomique du sel neutre est 1086.

0,379 séchés à + 150° ont donné 0,210 de carbonate de chaux. Le poids atomique est d'après ce dernier résultat 1172. Le sel séché à la température ordinaire est donc $\overline{M}$ CaO + 2aq, à + 150° il devient $\overline{M}$ Ca O + aq, à + 200° il perd toute son eau. En perdant un atome d'eau il devient tout-à-fait insoluble.

Malate acide de chaux. 1,104 de sel pur bien cristallisé, ont perdu à + 100° 0,247, à + 185° ils ont éprouvé une nouvelle diminution de poids de 0,096, 1,058 de sel desséché à + 185° ont laissé 0,820. 0,349 de sel séché à + 185° ont donné 0,1135 de carbonate de

chaux. Le sel séché à cette température est ainsi $\overline{M}^2$, CaO,aq, à + 100° $\overline{M}^2,CaO,5aq$ à la température ordinaire $\overline{M}^2CaO,9aq$.

Malate de baryte.

Le carbonate de baryte se dissout à froid en grande quantité dans l'acide malique étendu, sans lui ôter sa réaction acide. Evaporée à l'aide de la chaleur, la dissolution dépose une poudre lourde, cristalline, insoluble dans l'eau froide. 0,2236 de ce précipité séché à + 100° ont donné 0,162 de carbonate de baryte, ce qui conduit à la formule $\overline{M}, Ba\,O$.

Une dissolution de baryte dans l'acide malique faite à froid et évaporée dans le vide à la température ordinaire, forme des lames minces transparentes d'un sel très soluble dans l'eau froide. L'eau-mère qui couvrait les cristaux réagit fortement acide, mais la dissolution du sel est sans action sur les couleurs végétales. 0,6454 de ce sel ont perdu à 120° 0,0684 d'eau = 10,6 pour 100.

0,179 de sel séché ont laissé 0,130 de carbonate de baryte. La formule du sel est donc $\overline{M}BaO+2aq$. Fait-on bouillir une dissolution saturée de ce sel, elle se trouble aussitôt et il se dépose une grande quantité de malate de baryte anhydre. Ce sel perd à + 100° une certaine quantité d'eau, qui n'a pas été déterminée, sans perdre sa solubilité.

Malate de cuivre.

Lorsqu'on fait bouillir de l'acide malique en excès avec du carbonate de cuivre, il reste une poudre verte insoluble dans l'acide et l'eau. Ce sel a été séché sur l'acide sulfurique concentré.

0,324 ont donné 0,142 d'oxide de cuivre.
0,331 » 0,148 »

			Eau.	Acide carbonique.
I.	1,1085	ont donné	0,301	0,7295
II.	0,5117	»	0,145	0,324

Ce qui donne pour cent parties :

	I.	II.
Oxide de cuivre....	43,83	43,83
Carbone.....	18,19	17,60
Hydrogène.....	3,00	3,13
Oxigène.....	34,98	35,44
	100,00	100,00

Ces proportions se rapportent juste à la formule $2\overline{M} + 3CuO + 4aq$. Le carbonate de cuivre traité à froid par un excès d'acide malique, s'y dissout en quantité notable. Soumise à l'ébullition, la liqueur donne aussitôt le sel insoluble décrit ci-dessus. Évaporée entre + 40 et + 50°, ou dans le vide, elle dépose de petits cristaux bien formés, d'une belle couleur verte foncée : l'eau-mère est tout-à-fait incolore, elle contient beaucoup d'acide malique libre. Séché dans le vide sur l'acide sulfurique, ce sel devient bleu.

1,463 ont laissé 0,608 d'oxide de cuivre. Le poids atomique du sel est ainsi 1202,6, et la formule $2\overline{M} + 3Cu\,O + 6aq$.

L'hydrate d'oxide de cuivre se dissout à froid dans l'acide malique concentré. L'alcool précipite de la liqueur un sel bleu verdâtre qui, après avoir été séché, se redissout dans l'eau aisément et sans résidu ; la dissolution réagit acide ; abandonnée à elle-même, elle dépose le même sel au bout de quelques jours. La liqueur par l'ébullition donne le sel à 4 atomes d'eau. Ce malate de cuivre soluble consiste, d'après une analyse qui doit au reste être répétée, en $2\overline{M} + 3CuO + 5aq$.

Théorie.

Les expériences que je viens de décrire sur la composition d'une classe de sels formés par des acides organiques, montrent que nos idées présentes sur la constitution de ces sels doivent être modifiées. Nous avons été habitués à considérer comme le poids atomique d'un acide la quantité de cet acide qui se combine à un atome de base.

Voilà neuf acides organiques pour lesquels ce principe est décidément erroné comme il l'est pour les acides phosphorique et arsénique. L'acide phosphorique contient pour 1 atome de base 1 atome de phosphore et 1 ½ d'oxigène. Ces nombres sont en contradiction avec les lois les mieux fondées de la théorie atomique ; ils sont en opposition avec la loi des équivalens. Nous attribuons donc à un atome d'acide

phosphorique la faculté de pouvoir se combiner à plus d'un atome de base, nous admettons que ces sels en contiennent trois. Chacun de ces trois atomes de base peut être remplacé par un équivalent d'eau qui, nous le supposons, joue dans cette circonstance le rôle de base. D'après les travaux si méritoires de M. Graham, nous nous représentons la composition des phosphates par les formules suivantes; MO y indique un oxide métallique, 2P un atome d'acide phosphorique :

$2P + 3Aq$	acide phosphorique hydraté.
$2P + 3MO$	phosphate à 3 at. de base fixe.
$2P + 2MO, Aq$	sel à 2 at. de base fixe et 1 at. d'eau.
$2P + MO, 2Aq$	sel à 1 at. de base fixe et 2 at. d'eau.

Mais nous savons que l'acide phosphorique fait exception aux règles ordinaires non seulement par rapport aux proportions diverses dans lesquelles il se combine aux bases, mais encore par la faculté qu'il possède soit isolé, soit dans ses sels, de prendre des propriétés toutes nouvelles en perdant de l'eau, par l'action d'une certaine température.

Un des plus frappans de ces nouveaux caractères est la diminution de sa capacité de saturation. L'acide pyrophosphorique ne prend dans tous ses sels que 2 atomes de base. Ces deux atomes peuvent être ou 2 atomes de base fixe ou 1 atome d'oxide métallique à côté d'un atome d'eau. Dans ces sels nous avons pour 1 atome de base 1 atome de phosphore et 2 ½ atomes d'oxigène, c'est-à-dire une plus forte proportion des deux éléments

que dans les phosphates ordinaires. Nous pouvons nous figurer leur constitution en admettant qu'un tiers du phosphore et de l'oxigène contenus dans un atome du radical de l'acide phosphorique ordinaire, est entré dans le radical du nouvel acide sans augmenter la capacité de saturation. La composition de ces sels pour la même quantité de base est celle-ci :

$3P + 3Aq$	acide pyrophosphoriq. hydraté.
$3P + 3MO$	sel avec 3 at. de base fixe.
$3P + 1\frac{1}{2}MO + 1\frac{1}{2}Aq$	sel à moitié de base fixe.

L'acide métaphosphorique pour la même quantité d'oxigène et de phosphore ne neutralise dans ses sels qu'un atome de base. Ces métaphosphates seraient donc pour la même quantité de base que dans les phosphates ordinaires :

$6P + 3Aq$	acide métaphosphorique hydraté.
$6P + 3MO$	un métaphosphate.

Loin de moi l'idée de considérer ces formules comme l'expression véritable de la constitution des différens phosphates ; mais l'examen de ces formules telles qu'elles sont ici présentées facilitera l'intelligence des développemens que je dois donner dans ce mémoire.

Beaucoup de chimistes inclinent à faire dériver ces différentes modifications de l'acide phosphorique de l'eau que contient cet acide isolé. La propriété que possède l'acide phosphorique ordinaire de neutraliser 3 atomes de base, dépend ainsi de 3 atomes d'eau d'hydrate auxquels les bases fixes sont simplement substituées. Cette explication nous montre certainement le rapport exis-

tant entre les hydrates et les sels de ces acides, mais sans nous indiquer en rien pourquoi l'expulsion d'un ou de deux atomes de base change d'une manière si frappante les propriétés de l'acide, pourquoi l'un des hydrates contient 3 atomes d'eau pendant que les autres n'en contiennent qu'un ou deux, pourquoi l'acide à 1 atome mis en présence de l'eau, n'en reprend pas aussitôt 2 autres atomes. Par la fusion avec des quantités de carbonate de soude déterminées, on peut transformer à volonté le métaphosphate de cette base en pyrophosphate ou en phosphate ordinaire, et ici le changement s'opère sans qu'il y ait d'eau présente. La cause de cette transformation de l'acide phosphorique en acides méta et pyrophosphoriques est claire, la voici : c'est qu'il entre dans le radical de l'acide une nouvelle quantité de phosphore et d'oxigène, de telle sorte que le poids de l'atome s'élève sans que la capacité de saturation augmente dans le même rapport, tout-à-fait comme l'acide sulfurique, par addition d'acide sulfureux formé de l'acide hyposulfurique. Et pour ne pas s'égarer ici dans une interprétation vicieuse, il faut se représenter l'acide phosphorique comme un acide volatil ou facilement décomposé. Le métaphosphate de soude $6P + 3NaO$ deviendrait alors du pyrophosphate de soude en perdant 3P, du phosphate en perdant 4P.

M. Graham a décrit deux variétés de phosphate de soude, possédant toutes deux la même composition que le métaphosphate de soude, sans être identiques avec lui par leurs propriétés. La dissolution d'un de ces deux sels donne avec les sels neutres d'argent du pyrophosphate d'argent et la liqueur devient acide, l'autre phosphate

de soude anomale perd au contraire de l'acide phosphorique ordinaire par digestion avec les alcalis. Nous avons donc là une différence palpable qui doit tenir à l'état de l'acide. Cette même perte d'eau qui accompagne la transformation du phosphate de soude en métaphosphate a eu lieu, et c'est ce qu'il faut remarquer, sans que l'acide ait subi de changement. C'est évidemment dans un nouvel arrangement des atomes de l'acide phosphorique, qui dans un cas s'est opéré, dans les deux autres ne s'est pas manifesté, que nous devons chercher la cause du phénomène. Aucune explication de cette anomalie n'a jusqu'à ce jour été tentée. Mais, si l'on considère les premières formules, on peut représenter cette différence entre des corps de même composition de la manière suivante : P^2 désigne, comme plus haut, l'acide phosphorique ; P^3 l'acide pyro, et P^6 l'acide métaphosphorique.

Acide phosphorique.	Acide pyro.	Acide métaphosphorique.
$3P^2 + 3Na\,O.$	$2P^5 + 3Na\,O.$	$P^6\,3Na\,O.$

Acide phosphorique.	Acide pyro.	Acide métaphosphoriq.
$P^2, 3Na\,O + 2P^2.$	$P^3\,3Na\,O + P^3.$	$P^6\,3Na\,O.$

Dans les phosphates, le phosphate de soude ordinaire $P^2O^5, 3NaO$ serait combiné à 2 atomes d'acide phosphorique, auxquels dans l'état anhydre on ne peut attribuer aucunes propriétés acides. Dans les pyrophosphates la moitié, dans les métaphosphates la totalité de l'acide anhydre seraient tout-à-fait passées dans le radical du nouvel acide.

Nous connaissons dans la chimie organique une série de combinaisons qui possèdent avec la même composition des propriétés différentes ; pour beaucoup d'entre

au contraire, une certaine quantité de potasse à du phosphate acide de soude, il se forme un phosphate de soude et de potasse, sel qui contient 3 atomes de base, dont 1 de soude et 1 de potasse; un des deux atomes d'eau qu'il contenait d'abord a été déplacé par de la potasse; le second atome d'eau reste comme principe constituant du sel nouveau; ce n'est pas ici une combinaison de deux sels neutres, ce n'est pas un sel double, quoique préparé de la même manière que d'autres sels doubles.

Ce caractère distingue les acides phosphorique et arsénique de la plupart des autres acides. De cette propriété dont ils jouissent de se combiner à plusieurs atomes de base, découle la possibilité de former des sels de même classe avec des bases différentes, sels qui diffèrent en même temps de ceux qu'on appelle sels doubles. *Je regarde ce caractère comme décisif pour la constitution de ces acides et de tous ceux qui forment des combinaisons semblables à celles de l'acide phosphorique.*

Les analyses que je viens de donner prouvent que beaucoup d'acides organiques offrent une analogie parfaite avec les acides phosphorique et arsénique par leur propriété de se combiner avec des proportions diverses de base; je citerai principalement les acides cyanurique, méconique, tannique et citrique.

Constitution de l'acide cyanurique et de ses sels. — La formule de l'acide cyanurique sec est Cy O + 3aq. D'après elle l'acide contient 3 atomes d'eau susceptibles d'être remplacés par des bases.

Dans le sel nommé cyanurate acide de potasse, 1 atome d'eau est remplacé par 1 atome de potasse; dans le sel re-

gardé comme neutre, 2 atomes de potasse sont substitués à 2 atomes d'eau.

$$\left.\begin{matrix} Cy^6\ O^3 + 2H^2\ O \\ K\ O \end{matrix}\right\}$$ cyanurate acide de potasse.

$$\left.\begin{matrix} Cy^6\ O^3 + H^2\ O \\ 2K\ O \end{matrix}\right\}$$ cyanurate neutre de potasse.

Le troisième atome d'eau ne peut pas être éliminé par les alcalis.

Comme l'acide phosphorique, cet acide forme avec l'oxide d'argent un sel contenant 3 atomes d'oxide, et qui ne renferme pas d'hydrogène.

$$Cy^6\ O^3 + 3ag\ O.$$

Comparé au cyanate et fulminate d'argent, ce sel nous offre la même composition ; mais il est impossible de présenter des propriétés plus différentes. L'acide fulminique est inconnu à l'état libre, il se décompose avec tous les acides qui le séparent de ses combinaisons en nouveaux produits ; un de ses caractères les plus remarquables consiste à pouvoir former des sels doubles avec des bases diverses. Le fulminate acide d'argent forme des sels doubles avec l'ammoniaque, la soude, la potasse, la baryte ; le fulminate de cuivre de même.

Acide fulminique. — Nous en concluons qu'un atome d'acide fulminique contient 4 atomes de cyanogène et 2 atomes d'oxigène, que l'acide à l'état libre doit contenir 2 atomes d'eau susceptibles d'être remplacés par deux atomes d'une même base ou de bases différentes. La composition de ses sels est la suivante :

$Cy^4\ O^2 + 2Aq$ acide fulminique libre.
$Cy^4\ O^2 + 2Ag\ O$ fulminate d'argent.
$Cy^4\ O^2 + \left\{\begin{matrix} Ag\ O \\ K\ O \end{matrix}\right.$ fulminate double d'argent et de potasse.
$Cy^4\ O^2 + \left\{\begin{matrix} Cu\ O \\ K\ O \end{matrix}\right.$ sel double de cuivre et de potasse.

Acide cyanique. — L'acide cyanique ne forme pas de sels doubles, toutes ses combinaisons contiennent un équivalent d'oxide métallique pour chaque équivalent d'acide.

$Cy^2\ O + aq$ acide cyanique hydraté.
$Cy^2\ O + MO$ formule de tous les cyanates.

Quoique l'acide cyanurique offre la ressemblance la plus complète dans ses combinaisons avec les acides phosphoriques, toute analogie cesse lorsqu'on compare l'acide fulminique avec l'acide métaphosphorique, et l'acide cyanique avec l'acide métaphosphorique, elle subsiste en tant que ces trois acides cyaniques neutralisent les mêmes quantités de base que les 3 acides phosphoriques; mais, par rapport au radical acide, la relation est inverse.

Pour chaque atome d'acide cyanique qui semble entrer dans le radical de l'acide fulminique et de l'acide cyanurique, la capacité de saturation augmente dans le même rapport. Si l'on ajoute à du cyanate neutre de potasse la moitié de l'acide acétique nécessaire pour le décomposer entièrement, du cyanurate de potasse se précipite. Ainsi, l'acide qui ne se combinait qu'à un atome de base, devient par l'addition des élémens du même

acide susceptible de neutraliser plusieurs atomes de base. Dans l'acide phosphorique l'introduction de nouvelles quantités de phosphore et d'oxigène ne change pas la capacité de saturation. Pour la même quantité de base le pyrophosphate de soude contient le double, le métaphosphate le triple de l'oxigène et du phosphore renfermés dans l'acide phosphorique ordinaire. Se représente-t-on l'acide phosphorique comme volatil, l'acide métaphosphorique neutralisant un atome de base, se transformera par l'action d'une chaleur rouge, en perdant du phosphore et de l'oxigène, en acide phosphorique, dont 1 atome est susceptible de se combiner à 3 atomes de base.

Dans le cyanurate de potasse, au contraire, l'action de la chaleur cause dispersion des parties constituantes et transformation du cyanurate en cyanate de potasse. Chauffé au rouge avec de l'hydrate de potasse, 1 atome de cyanurate de potasse donne 3 atomes de cyanate de potasse. Un atome composé se sépare dans cette circonstance en 3 atomes plus simples.

Quelque différence qui existe entre les différens phosphates et cyanates en général, toujours est-il que les deux séries nous offrent comme cause des phénomènes l'existence de trois acides de composition différente.

Acide méconique. — L'acide méconique séché à + 100° contient 3 atomes d'eau, susceptibles d'être remplacés par des bases. Les formules suivantes expriment sa composition et celle de ses sels.

$C^{14}\ H^2\ O^{11} + 3Aq$ acide méconiq. séché à + 100°.

$C^{14}\ H^2\ O^{11} + Ag\ O$ méconate d'argent.

$C^{14}\ H^2\ O^{11} + H^2\ O,\ 2Ag\ O$ } méconate d'argent.

$C^{14}\ H^2\ O^{11} + 2H^2\ O,\ K\ O$ } méconate acide de potasse.

$C^{14}\ H^2\ O^{11} + H^2\ O,\ 2K$ } méconate neutre de potasse.

$C^{14}\ H^2\ O^{11} + H^2\ O,\ 2Pb\ O$ } méconate neutre de plomb (Robiquet).

Par la chaleur et l'action de l'acide hydrochlorique concentré, l'acide méconique éprouve une altération; comme dans la distillation de l'acide cyanurique, les élémens se groupent en nouvelles combinaisons; pour l'acide cyanurique les nouveaux produits ont la même composition en 100 parties; il n'en est pas de même pour ceux de l'acide méconique : deux atomes d'acide carbonique se séparent d'un atome d'acide méconique; mais le nouvel acide formé ne neutralise plus 3 atomes de base, mais seulement deux. Le changement qu'il a subi dans cette circonstance me semble très remarquable.

Acide coménique. — L'acide coménique contient 6 atomes d'hydrogène, auxquels on peut substituer des métaux; 2 autres atomes appartiennent à la composition de l'acide anhydre, ils ne peuvent être séparés. Pendant la transformation de l'acide méconique en acide coménique, 1 atome d'eau, qui était en dehors du radical, est entré comme partie constituante dans l'acide, cette eau a pris une nouvelle forme, de ce moment elle

ne peut plus être séparée par une base. En même temps que cet atome d'eau a changé de place, l'acide méconique a perdu 1/3 de sa capacité de saturation, au lieu de 3 atomes de base il n'en prend plus que 2. L'acide coménique ne peut former de sels à 3 atomes de base. Cette diminution dans la capacité de saturation doit, il est clair, être uniquement attribuée à la nouvelle forme prise par cet atome d'eau séparable auparavant; car on peut tout aussi bien se représenter ce changement en faisant abstraction de l'acide carbonique qui s'est dégagé. Lorsque l'acide phosphorique passe à l'état d'acide pyrophosphorique, un tiers de l'eau est éliminé et les élémens de l'acide auxquels elle était combinée, ne se séparent pas à cause de leur stabilité à cette température, mais entrent dans la combinaison du nouveau sel; dans l'acide méconique, 1 atome d'eau passe dans la constitution du sel, et une certaine quantité des élémens se séparent.

Voici la composition de l'acide coménique et de ses sels :

$C^{12} H^4 O^8 + 2Aq$ acide coménique cristallisé.

$C^{12} H^4 O^8 + Aq \left.\begin{matrix}\\ KO\end{matrix}\right\}$ coménate acide de potasse.

$C^{12} H^4 O^8 + 2KO$ coménate neutre de potasse.

$C^{12} H^4 O^8 + Aq \left.\begin{matrix}\\ AgO\end{matrix}\right\}$ premier sel d'argent.

$C^{12} H^4 O^8 + 2AgO$ second sel d'argent.

J'ai beaucoup regretté de n'avoir pas assez d'acide méconique pour préparer l'acide dans sa troisième modification, l'acide pyroméconique, et en étudier les sels.

Dans les analyses des acides méconique et coménique, M. Robiquet négligea de pomper l'humidité absorbée pendant le mélange; aussi, tandis que le nombre du carbone était très exact, la quantité d'hydrogène était trop forte. Dans l'analyse de l'acide pyroméconique, le mélange n'eut pas lieu, car on avait reconnu la volatilité de la substance; nous avons donc toutes raisons de croire que la composition de cet acide a été exactement déterminée.

Acide pyroméconique. — La formule empirique de l'acide pyroméconique cristallisé est, d'après M. Robiquet, $C^{10}\ H^{8}\ O^{6}$. Par soustraction d'acide carbonique, on la déduit d'une manière satisfaisante de l'acide méconique et de l'acide coménique. L'acide coménique $C^{12}\ H^{8}\ O^{10} - 2CO^{2} = C^{10}\ H^{8}\ O^{6}$, l'acide méconique $C^{14}\ H^{8}\ O^{14} - 4CO^{2} = C^{10}\ H^{8}\ O^{6}$, 1 atome d'eau est séparé par la combinaison de l'acide cristallisé avec l'oxide de plomb. La composition de l'acide dans ce sel serait $C^{10}\ H^{6}\ O^{5}$, et sa capacité de saturation 1/3 de celle de l'acide méconique, et 1/2 de celle de l'acide coménique.

L'acide pyroméconique contient dans son sel de plomb trois fois autant d'hydrogène que l'acide méconique et deux fois autant que l'acide coménique, d'où il provient. Cet hydrogène ne peut plus être éliminé et remplacé par des métaux. S'il était contenu originairement dans l'acide méconique sous la forme d'eau, il faut admettre comme certain qu'après la séparation de l'acide carbonique il s'est combiné d'une manière plus intime avec les principes de l'acide méconique.

L'acide coménique est $C^{12}\ H^4\ O^8 + 2H^2\ O$
il se sépare..... $C^2\ \ O^4$

il reste..... $C^{10}\ H^4\ O^4 + 2H^2\ O$

De ces deux atomes d'eau qui n'appartenaient pas à la constitution de l'acide coménique combiné aux bases, l'un est entré dans le radical du nouvel acide qui est devenu $C^{10}\ H^6\ O^5 + Aq$.

De même, dans ce cas, l'abaissement dans la capacité de saturation ne peut être attribué à la perte d'acide carbonique. Elle doit provenir de la modification d'état que l'eau a éprouvée pendant la décomposition de l'acide coménique.

Nous avons donc une ressemblance impossible à méconnaître entre les acides méconiques et les différens acides phosphoriques, comme entre ces derniers et les acides cyaniques ; l'analogie est complète entre les acides phosphorique, cyanurique et méconique. Comme dans les acides cyaniques nous voyons l'acide coménique résulter d'une modification correspondante à celle de l'acide pyroméconique, l'acide pyroméconique provenir d'une combinaison correspondante à celle de l'acide métaphosphorique. Les élémens de l'acide phosphorique ne peuvent pas changer, la combinaison est tout-à-fait à l'épreuve du feu. Le passage d'un acide à l'autre s'opère sans que nous remarquions autre chose qu'une disparition d'eau. Les élémens de l'acide méconique, au contraire, sont déplaçables par l'action de la chaleur. Une température déterminée sépare de l'acide anhydre des quantités déterminées de carbone et d'oxigène ; l'eau,

qui dans l'acide phosphorique avait disparu, ne s'est pas dégagée dans ce cas, une partie est entrée en combinaison plus intime avec les élémens de l'acide.

Acide citrique. — L'acide citrique, tel qu'il est contenu dans le citrate d'argent, est analogue à l'acide méconique; comme ce dernier il contient 11 atomes d'oxigène et neutralise 3 atomes de base. Plusieurs de ses sels ne perdent par la chaleur aucune partie de leur eau sans se décomposer, d'autres en abandonnent à certaine température; le citrate d'argent est toujours anhydre. La composition de l'acide citrique et des citrates étudiés par Berzelius est :

a) Acide citrique cristallisé à + 16°. . $C^{12} H^{10} O^{11} + 3H^2 O$ (1) + 2Aq.
b) Acide citrique cristallisé à + 100° $C^{12} H^{10} O^{11} + 3H^2 O + Aq$.
c) L'acide a) séché à + 100° . . . . . $C^{12} H^{10} O^{11} + 3H^2 O$.

Citrates.

Citrate neutre de plomb. . . . . $C^{12} H^{10} O^{11} + 3Pb O + Aq$ (analog. à l'acide b).
Citrate sesquibasique . . . . . $C^{12} H^{10} O^{11} + 2Pb O \left\{ H^2 O \right\} + 2Aq$ (analog. à l'acide a).
Citrate basique . . . . . $C^{12} H^{10} O^{11} + 3Pb O + Pb O$ (analogue à l'acide b).
Citrate neutre de baryte. . . . . $C^{12} H^{10} O^{11} + 3Ba O + 7Aq$.
Le même séché à + 100° . . . . . $C^{12} H^{10} O^{11} + 3Ba O + Aq$ (analog. à l'acide b).
Le même séché à + 190° . . . . . $C^{12} H^{10} O^{11} + 3Ba O$ (analog. à l'acide c).
Citrate acide de baryte . . . . . $2(C^{12} H^{10} O^{11}) + 3Ba O \left\{ H^2 O \right\} + 7Aq$ (2).
Citrate neutre de chaux. . . . . $C^{12} H^{10} O^{11} + 3Ca O + 4Aq$.

---

(1) $H^2 O$ indique ici de l'eau jouant le rôle de base et Aq de l'eau de cristallisation.

(2) M. Berzelius a obtenu par l'analyse de ce sel de baryte 48,27

Le même séché à + 100° . . . . . $C^{12} H^{10} O^{11} + 3Ca\,O + Aq$ (analogue à l'acide b)

Citrate basique de chaux . . . . . $C^{12} H^{10} O^{11} + 3Ca\,O + Ca\,O, H^2 O$ (analog. à l'ac. a).

Le même séché à + 100° . . . . . $C^{12} H^{10} O^{11} + 3Ca\,O + Ca\,O$ (analogue à l'acide b).

Citrate de soude cristallisé à 16° . . . $C^{12} R^{10} O^{11} + 3Na\,O + 4Aq$.

Le même séché à 200° . . . . . $C^{12} H^{10} O^{11} + 3Na\,O$.

Sel d'argent à 16° . . . . . $C^{12} H^{10} O^{11} + 3Ag\,O$.

L'acide citrique soumis à la distillation sèche se décompose en eau, en acide carbonique et en acide pyrocitrique. J'ai trouvé que ce dernier acide formait avec toutes les bases deux séries de sels ; une série à 2 atomes de base fixe, une autre à 1 seul atome de base fixe et 1 atome d'eau. La formule de cet acide est donc double de celle adoptée jusqu'à ce jour.

$C^{10} H^8 O^8 + 2Aq$ acide cristallisé.

Acide pyrocitrique. — L'acide pyrocitrique provient de l'acide citrique $C^{12} H^{10} O^{11} + 3Aq$. Deux atomes d'acide carbonique et un atome d'eau de l'acide anhydre se dégagent, ainsi qu'un autre atome d'eau qui dans l'acide cristallisé remplaçait un atome de base. Il m'a été impossible d'obtenir par la distillation un acide citrique correspondant à la troisième modification de l'acide méconique, quoique l'existence en soit vraisemblable ; peut-être est-il moins volatil que l'acide pyrocitrique, peut-être les derniers produits de la distillation de l'acide citrique proviennent-ils de sa décomposition.

---

baryte ; la formule donne 48,60. La combustion avec l'oxide de cuivre lui a fourni pour 1000 parties 208 parties d'eau ; d'après le calcul, il eût dû obtenir 205.

Comparé dans sa composition avec les deux acides citriques, l'acide coménique offre avec eux une ressemblance extraordinaire, qui du reste n'existe que dans les formules. Les élémens de l'acide coménique, plus ceux de trois atomes d'eau, nous donnent la formule de l'acide citrique anhydre.

$$\left.\begin{matrix} C^{12}\ H^{4}\ O^{8} \\ H^{6}\ O^{5} \end{matrix}\right\} = C^{12}\ H^{10}\ O^{11}.$$

Les acides pyroméconique et pyrocitrique diffèrent par les élémens d'un atome d'eau que ce dernier contient de plus.

Acide pyroméconique $= C^{10}\ H^{6}\ O^{5}$
Acide pyrocitrique... $= C^{10}\ H^{8}\ O^{6}$

L'acide pyrocitrique cristallisé renferme les élémens de deux atomes d'acide acétique

	C^{8}	H^{12}	O^{6}
et de 2 at. d'oxide de carbone	C^{2}		O^{2}
	C^{10}	H^{12}	O^{8}

Ou bien de

2 at. acétone.....	C^{6}	H^{12}	O^{2}
2 acide carbonique...	C^{2}		O^{4}
2 oxide de carbone...	C^{2}		O^{2}
	C^{10}	H^{12}	O^{8}

Ces formules nous expliquent la production de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'acétone. J'ai déjà remarqué que par une distillation brusque il ne se forme pas d'oxide de carbone; il m'a été aussi impossible de

constater l'existence d'une trace d'acide acétique, ces produits résultent certainement d'une décomposition secondaire.

Acide tartrique. — Toutes les réactions de l'acide tartrique nous démontrent que la formule admise jusqu'ici doit être doublée pour exprimer sa véritable constitution. Toutes les expériences faites jusqu'à ce jour prouvent que l'oxide d'argent sépare de tous les acides l'hydrogène qu'ils contiennent sous la forme d'eau, et y substitue un équivalent d'argent. Cette règle est sans exception.

Nous avons donc toute raison de regarder l'acide comme anhydre dans le sel d'argent. Pour 1 atome d'argent l'acide tartrique contient C^4 H^4 O^5, sa formule serait pour 2 atomes d'oxide d'argent :

$$C^8\ H^8\ O^{10}.$$

Si nous admettons comme fondés les faits tendant à prouver que beaucoup d'acides organiques se combinent à plus d'un atome de base pour former des sels neutres, nous devons chercher à déduire la formule de l'acide plutôt de ses caractères généraux et de ses réactions que de l'analyse d'un sel.

Or, il n'y a pas un acide qui se distingue de la plupart des autres par des caractères plus tranchés que l'acide tartrique.

Le tartre saturé avec une base soluble quelconque, ne donne pas, comme les combinaisons des sels neutres avec l'hydrate du même acide, deux sels neutres. La seconde base prend tout simplement la place du second

atome de potasse, avec lequel le tartrate acide de potasse eût formé un tartrate neutre.

Voici la constitution de l'acide cristallisé et de ses sels :

$C^8\ H^8\ O^{10} + 2Aq$ acide cristallisé.

$C^8\ H^8\ O^{10} + \left.\begin{matrix} Aq \\ K\ O \end{matrix}\right\}$ crême de tartre.

$C^8\ H^8\ O^{10} + 2K\ O$ tartrate neutre de potasse.

$C^8\ H^8\ O^{10} + \left.\begin{matrix} K\ O \\ Na\ O \end{matrix}\right\}$ sel de Seignette.

$C^8\ H^8\ O^{10} + \left.\begin{matrix} K\ O \\ N^2\ H^8\ O \end{matrix}\right\}$ tartrate de potasse et d'ammoniaque.

$C^8\ H^8\ O^{10} + 2Ag\ O$ tartrate d'argent.

L'acide tartrique fondu à une chaleur insuffisante pour le décomposer, subit, en perdant de l'eau, une altération qui diminue sa capacité de saturation. Cette altération est absolument semblable à celle que l'acide phosphorique éprouve dans les mêmes circonstances. Il se forme deux nouveaux acides, dont voici la composition :

L'un, pour un atome de base ou d'eau, contient $C^8\ H^8\ O^7\ 1/2$; l'autre, pour la même quantité de base ou d'eau, est composé d'après la formule $C^8\ H^8\ O^{10}$.

Exprimons-nous maintenant d'une manière plus exacte la constitution des deux acides, en prenant dans leurs combinaisons des quantités égales de base ou d'eau, nous avons :

$C^8\ H^8\ O^{10} + 2Aq$ acide tartrique.

$C^{12}\ H^{12}\ O^{13} + 2Aq$ acide tartrilique.

$C^{16}\ H^{16}\ O^{20} + 2Aq$ acide tartrélique.

Je vais mettre en regard de ces formules celles des

acides phosphoriques ; leur parfaite ressemblance devient alors frappante.

Acide tartrique. . . .	2T + 2Aq	2P + 3Aq acide phosphorique.
Acide tartrilique. . .	3T + 2Aq	3P + 3Aq acide pyrophosphorique.
Acide tartrélique. . .	4T + 2Aq	6P + 3Aq acide métaphosphorique.

On voit bien clairement ici que la transformation de l'acide tartrique en acides tartrilique et tartrélique provient de ce que dans la constitution de l'un il est entré la moitié des élémens de l'acide tartrique anhydre; dans celle de l'autre le double de ces élémens, et cela sans que la capacité de saturation fût augmentée. Sous l'influence d'une température supérieure à celle de son point de fusion, l'acide tartrique devient d'abord acide tartrilique, puis acide tartrélique, et une chaleur plus forte transforme ce dernier en acide carbonique, en eau et en deux nouveaux acides dont l'un cristallise; l'autre, au contraire, est oléagineux et incristallisable. Ces deux nouveaux acides se partagent les deux atômes d'eau d'hydrate, sans se combiner chimiquement à l'eau formée simultanément.

Acide tartrélique $C^{16} H^{16} O^{20} + 2Aq$ =

$C^5 H^6 O^3 + Aq$	acide pyrotartr. cristallisé (Pelouze).
$C^6 H^6 O^5 + Aq$	acide pyrotartrique (Berzélius).
$C^5 O^{10}$	acide carbonique.
$H^4 O^2$	eau.
$C^{16} H^{16} O^{20} + Aq$	

L'acide tartrélique est en partie transformé par la chaleur en l'acide nommé acide tartrique anhydre, qui lui-même, par sa décomposition, donne naissance aux produits empyreumatiques, résultat inévitable de cette opération.

L'émétique ressort totalement de la série des tartrates, à + 250° il ne peut plus contenir d'acide tartrique; sa composition à cette température prouve que deux atomes d'eau se sont séparés de l'acide tartrique déjà considéré comme anhydre. La cause de ce dégagement est dans la combinaison de l'acide avec un oxide qui contient pour un atome deux fois plus d'oxigène que la potasse. Si le sel d'argent ou un autre tartrate perdait à une température quelconque 2 atomes d'eau, nous ne serions point dans le doute sur l'origine de cette eau; les deux atomes d'eau de l'acide ont été éliminés par 2 atomes d'oxide d'argent, un nouveau dégagement d'eau ne peut provenir que de la combinaison de l'oxigène de l'oxide à l'hydrogène de l'acide anhydre qui lui est combiné, ou de l'acide lui-même dont une partie de l'hydrogène et de l'oxigène forment de l'eau.

Mais aucun autre tartrate que l'émétique ne présente ce phénomène, à une haute température, sans que l'acide soit décomposé. Il est dès lors évident que les deux atomes d'oxigène, que ce sel contient de plus que les autres tartrates, contribuent à l'expulsion de ces deux atomes d'eau, que la formation de ces derniers y est essentiellement attachée.

L'émétique séché à + 250° reprend, en cristallisant dans l'eau, les deux atomes qu'il en avait perdus. L'acide tartrique qu'il renferme est exactement comme l'acide tartrique ordinaire qui n'a pas subi cette épreuve. Nous pouvons donc admettre comme un fait positif que l'oxigène de certains oxides combinés à des acides hydrogénés, se combine à une certaine température avec l'hy-

drogène de ces acides et forme de l'eau. Une partie de l'oxide doit avoir été réduite.

Voulût-on admettre que l'acide tartrique, tel qu'il existe dans le sel d'argent, contient encore deux atomes d'eau toute formée, sa formule serait :

$$C^8\ H^4\ O^8.$$

Mais on sait qu'un tartrate chauffé vers 200 et 220, avec un excès de potasse caustique, se décompose sans dégagement de gaz en acétate et oxalate de potasse. L'acide acétique est à l'acide oxalique dans la proportion d'un atome à deux.

De la formule de l'acide tel qu'il est contenu dans le sel d'argent, il est facile de déduire cette décomposition; car elle contient les élémens de l'acide acétique hydraté et de l'acide oxalique anhydre.

$C^4\ H^8\ O^4$ acide acétique hydraté.
$C^4\quad O^6$ 2 at. d'acide oxalique anhydre.

$C^8\ H^8\ O^{10}$ 1 at. d'acide tartrique.

Si l'on admet que cet acide contient 2 atomes d'eau toute formée, on est conduit à admettre aussi que l'acide acétique considéré comme anhydre, ou contient 1 atome d'eau, ou qu'il se forme par addition d'un atome d'eau, passant à un état où elle ne peut plus être éliminée par les bases.

$C^4\ H^4\ O^2 + H^2\ O$ acide acétique anhydre.
$C^4\quad O^6$ 2 at. acide oxalique.

$C^8\ H^4\ O^8$ acide tartrique tel qu'il existe dans l'émétique séché à + 250.

Si donc l'acide tartrique dans le sel d'argent contient encore 2 atomes d'eau, l'acide acétique anhydre doit en renfermer aussi 1 atome.

Chauffé avec un excès de potasse, l'acide citrique se comporte exactement comme l'acide tartrique, un atome d'acide anhydre forme, en s'emparant des élémens d'un atome d'eau, 2 atomes d'acide acétique et 2 atomes d'acide oxalique.

$$\left.\begin{matrix} C^{12}\ H^{10}\ O^{11} \\ H^{2}\ O \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2C^{4}\ H^{6}\ O^{5} \\ 2C^{2}\ \ \ O^{5} \end{matrix}\right.$$

Si l'on admet que l'acide acétique anhydre contient un atome d'eau, l'action de la potasse sur les élémens de l'acide citrique devrait séparer un atome d'eau, ou bien l'acide citrique devrait en contenir un atome tout formé, qui ne pourrait être remplacé par des bases.

Je ne veux pas multiplier les conséquences auxquelles nous conduirait d'admettre la présence de l'eau dans l'acide tartrique regardé comme anhydre, celles que je viens de citer suffisent pour montrer que cette hypothèse nous conduirait à des suppositions invraisemblables. Il ne nous reste plus alors qu'à attribuer cette séparation d'eau dans l'émétique à une réduction partielle de l'oxide d'antimoine, et on ne peut plus considérer comme une hypothèse la présence véritable d'une base contenue à l'état de métal dans une combinaison d'un acide oxigéné, ne fût-ce que pour certaines combinaisons.

L'acide racémique se comporte dans ses combinaisons avec la potasse et l'acide d'antimoine juste comme l'acide tartrique, il reste donc comme auparavant dans la classe des corps isomériques, c'est-à-dire ayant en 100

parties la même composition, et sur la constitution desquels nous ne savons rien.

Des suppositions basées sur l'intimité inégale avec laquelle l'eau est combinée dans les deux acides, rentreraient trop dans le domaine des hypothèses, pour que j'ose les développer. Il nous manque des recherches approfondies sur les racémates, et je ne doute nullement que l'examen de ces sels ne conduise à une explication bien fondée de la véritable différence qui existe dans la constitution de ces deux acides.

Acide mucique. — La faculté dont jouit l'acide mucique de former des sels neutres, la composition de l'acide pyromucique nous prouvent que le poids atomique de cet acide, tel qu'il est admis maintenant, doit être doublé. Sa constitution, comme celle de ses sels, est :

$C^{12}\ H^{16}\ O^{14} + 2Aq$

$C^{12}\ H^{16}\ O^{14} + K\ O\ Aq$ } mucate acide de potasse.

$C^{12}\ H^{16}\ O^{14} + 2K\ O$ mucate de potasse.

$C^{12}\ H^{16}\ O^{14} + 2Ag\ O$ mucate d'argent.

Il est possible que les altérations éprouvées par l'acide mucique, par l'ébullition et l'évaporation dans l'alcool, soient analogues à celles que l'acide méconique subit en devenant acide coménique, c'est-à-dire qu'un atome d'eau d'abord en dehors du radical entre ainsi dans la constitution de l'acide anhydre, sans pouvoir ensuite être séparé par les bases.

M. Malaguti a tiré de 1,210 sel d'argent de l'acide modifié 0,590 d'argent métallique; le poids atomique calculé pour 1 atome d'oxide d'argent est 1320.

Mais l'atome de l'acide mucique calculé de même sur le sel d'argent est 1208, 550, l'acide modifié contient donc de plus les élémens d'un atome d'eau ; ce qui explique d'une manière satisfaisante la différence de leurs propriétés.

Acide pyromucique. — L'acide mucique donne par la distillation de l'acide pyromucique représenté par la formule $C^{10} H^6 O^5 + Aq$. L'acide mucique a perdu dans l'acide pyromucique la moitié de sa capacité de saturation. Le second a été formé par la décomposition des élémens de l'acide mucique anhydre, en 2 at. d'acide carbonique, 5 atomes d'eau et 1 atome d'acide pyromucique ; plus par l'élimination d'un atome d'eau, qui dans l'acide cristallisé remplaçait 1 atome de base.

$$C^{12} H^{16} O^{14} + 2Aq = \begin{cases} 1 \text{ at. acide pyromucique } C^{10} H^6 O^5 + Aq \\ 5 \text{ at. d'eau. . . . . } H^{10} O^5 \\ 2 \text{ at. acide carbonique . } C^2 \quad O^4 \\ 1 \text{ at. d'eau basique . . } + Aq \end{cases}$$

$$C^{12} H^{16} O^{14} + 2Aq$$

Et dans cet exemple de décomposition le rôle que joue l'eau basique par rapport à la capacité de saturation de l'acide est frappant. La perte des 5 atomes d'eau et des 2 atomes d'acide carbonique formés des élémens de l'acide anhydre, a été sans influence ; mais la séparation d'un des atomes d'eau existant en dehors du radical, a diminué la capacité de saturation de moitié.

Identité de l'acide pyroméconique et de l'acide pyromucique. — L'acide pyromucique possède absolument la même composition que l'acide pyroméconique. $C^{10} H^6 O^5 + Aq$ acide pyroméconique, $C^{10} H^6 O^5 + Aq$ acide pyromucique.

On ne peut s'empêcher de conjecturer, lorsqu'on compare les propriétés de ces deux acides, qu'ils doivent être tout-à-fait identiques.

Acide aspartique. — D'après la formule que j'ai adoptée pour la constitution de l'acide aspartique, cet acide contient 1 équivalent = 2 atomes d'azote. Il sature dans ses combinaisons neutres, 2 atomes de base, soit 2 de base fixe, soit un de base fixe et 1 d'eau.

Pour 1 atome de base cet acide ne contient donc qu'un demi-équivalent d'azote, et cette proportion me paraît concluante pour la justesse de ma formule. Pris pour 1 atome de base, les élémens de cet acide nous conduisent à une formule invraisemblable en elle-même, et inadmissible d'après les principes de la théorie atomique.

Acide tannique. — La formule rationnelle de l'acide gallique est : $C^{18}\,H^{10}\,O^{9} + 3Aq$

La formule du tannate de plomb analysé par M. Berzélius $C^{18}\,H^{10}\,O^{9} + \begin{cases} 2Aq \\ Pb\,O \end{cases}$

Le nouveau tannate, au contraire, est $C^{18}\,H^{10}\,O^{9} + 3\,Pb\,O$

D'après cette formule l'acide contient les élémens de deux atomes d'acide gallique et de 1 atome d'acide acétique = $C^{14}\,H^{4}\,O^{6} + C^{4}\,H^{6}\,O^{5}$, et sa décomposition par le contact prolongé de l'eau sans influence de l'air, semble très simple. Je n'admets pas, il est vrai, que l'acide tannique contienne de l'acide acétique tout formé ; mais je ne regarde pas comme impossible qu'il contienne de l'acide gallique. Une circonstance confirme cette opinion, c'est que l'acide tannique, par l'ébullition avec un excès de potasse et de soude, se transforme en quelques

instans en acide gallique. Si l'on fait tomber du tannin pur dans une faible dissolution de potasse bouillante, avec la précaution de garder toujours un excès d'alcali, la décomposition est complète au bout de 20 secondes environ, et la liqueur soumise à l'ébullition avec un excès d'acide sulfurique étendu, se prend par le refroidissement en une bouillie de cristaux d'acide gallique et de sulfate de potasse. Pressée entre du papier et traitée, lorsqu'elle est séchée, par l'alcool, cette masse donne une quantité très considérable d'acide gallique qui cristallise par l'évaporation. Je n'ai pu séparer par la distillation aucun acide acétique de la liqueur contenant les cristaux mélangés. Une dissolution de noix de galle traitée de même par la potasse et l'acide sulfurique, donne une très grande quantité d'acide gallique. On obtient dans cette expérience des quantités très variables d'acide gallique, selon la durée de l'ébullition avec la potasse, l'acide gallique paraît se changer en acides carbonique et pyrogallique, au moins le dégagement d'acide carbonique causé par l'acide sulfurique a-t-il été beaucoup trop fort pour que je pusse l'attribuer à la seule absorption par la potasse de l'acide carbonique de l'air. La dissolution alcaline m'a donné à la fin des cristaux possédant toutes les propriétés de l'acide pyrogallique.

La transformation s'opère bien plus vite directement par l'acide sulfurique et sans employer de potasse. On précipite par l'acide sulfurique étendu une décoction de noix de galle, on lave le précipité avec un peu d'acide faible, et on le porte encore humide dans de l'acide sulfurique toujours étendu et bouillant; il s'y dissout totalement et en grande quantité, et la liqueur dépose, en se

refroidissant, une copieuse quantité de cristaux durs jaunâtres d'acide gallique. Il suffit ensuite de les dissoudre dans l'eau bouillante et de les traiter par un peu de charbon animal pour obtenir l'acide pur ordinaire. De même que précédemment, il ne se dégage pas d'acide acétique pendant la transformation.

Acide gallique. — La formule de l'acide gallique, séché à 100°, est $C^7\ H^6\ O^6$, la formule rationnelle doit ainsi être $C^7\ H^2\ O^5 + 2Aq$. Cristallisé, l'acide contient 3 atomes d'eau, dont un peut être chassé par la chaleur; mais les deux autres seulement par des bases. Le gallate acide d'ammoniaque dont j'ai donné plus haut l'analyse avait été préparé par M. Robiquet; de quelle manière? je l'ignore. D'après sa formule, il ne contient pour 2 atomes d'acide gallique anhydre, $C^{14}\ H^4\ O^6$, que 3 atomes de base, au lieu de 4, savoir : l'équivalent d'oxide d'ammonium, $N^2\ H^4\ O$, et 2 atomes d'eau; au moins est-il impossible d'exprimer autrement le résultat de l'analyse. Le gallate de plomb blanc est à + 150°

$$C^7\ H^2\ O^5 + \left\{ \begin{matrix} H^2\ O \\ Pb\ O \end{matrix} \right.$$

Préparé à la température ordinaire, il contient 1 atome d'eau dont il perd une moitié à + 100°, l'autre à une température plus élevée. Le sel séché à + 100° a donné par l'analyse 2 at. du gallate de plomb déjà décrit :

$$2C^7\ H^2\ O^5 + \left\{ \begin{matrix} H^2\ O \\ Pb\ O \end{matrix} \right. + 1 \text{ at. d'eau.}$$

On remarquera de même pour le gallate de plomb que les élémens de l'acide calculés pour 1 atome de plomb

conduisent à une constitution impossible d'après la théorie atomique ; car il n'y aurait que 3 1/2 équivalens de carbone et 1/2 équivalent d'hydrogène pour 1 atome de base. Ce sel fournit une preuve décisive de l'existence d'acides qui exigent 2 atomes de base.

Acide ellagique. — La différence qui existe dans la constitution des acides ellagique et gallique, semble facile à expliquer ; mais l'analyse de quelques uns de leurs sels nous est nécessaire pour déterminer si la formule $C^7 H^4 O^4 + Aq$ est exacte pour l'acide ellagique. Dans la formation de l'acide gallique nous aurons, comme dans l'acide coménique et les deux acides muciques, introduction dans le radical des élémens d'un atome d'eau qui en était auparavant détaché. Je considère non seulement comme probable, mais encore comme positive la possibilité de la transformation d'un des acides en l'autre acide, nous voyons entre eux deux tout-à-fait les mêmes relations qu'entre les différens acides phosphoriques. M. Morson me montra à Londres de l'acide gallique de la plus grande pureté, préparé par exposition à l'air de tannin pur ; et le professeur Erdmann opérant tout-à-fait de même, n'obtint pas une trace d'acide gallique, mais uniquement de l'acide ellagique. De nouvelles recherches sur tous ces points, notamment sur la formation de l'acide gallique hors du contact de l'air, pour laquelle nous devons de très belles observations à M. Robiquet, devraient conduire à des découvertes très intéressantes.

Acide pyrogallique. — L'existence de l'acide ellagique me rend très douteuse la constitution de l'acide pyrogallique. La formule $C^6 H^6 O^5$ exprime la composition de l'acide sublimé et de celui contenu dans le sel de

plomb. Si l'acide carbonique et l'acide pyrogallique sont les uniques produits de la décomposition de l'acide gallique à + 215°,

	C^7	H^2	O^5 + 2Aq		perdraient
1 at. d'acide carbonique	C		O^2		et il
resterait	C^6	H^2	O	+ 2Aq	

La formule $C^6 H^6 O^5$ suppose que les 2 atomes d'eau contenus dans l'acide gallique desséché, sont entrés dans le radical de l'acide pyrogallique; dès lors on ne voit pas sur quoi repose sa propriété de former des sels avec les bases, si l'on admet que cette propriété dépend de la forme sous laquelle les acides contiennent une certaine quantité d'eau. Peut-être le sel de plomb en contient-il encore une certaine quantité qu'il perdrait à une plus haute température. Dans ce cas la constitution de l'acide serait exprimée par la formule $C^6 H^4 O^4$ + Aq. D'après des observations postérieures de M. Pelouze, on réussit rarement à décomposer l'acide gallique par la chaleur, juste en acide carbonique et acide pyrogallique; il reste la plupart du temps un résidu appréciable d'acide métagallique. Supposant que 4 atomes d'acide gallique $C^{28} H^8 O^{18}$ + 8 Aq se décomposent en 2 atomes d'acide pyrogallique, 1 atome d'acide métagallique et 4 atomes d'acide carbonique, alors 5 atomes d'eau en dehors du radical de l'acide gallique entreraient dans le nouveau radical des acides pyro et métagallique; il se formerait d'un côté de l'acide métagallique hydraté, et de l'autre de l'acide pyrogallique hydraté aussi, et ce dernier perdant 2 atomes d'eau deviendrait anhydre.

$$\left.\begin{array}{l} C^{28}\,H^{8}\,O^{12} + 3Aq \\ 5\text{ at. d'eau} = \quad H^{10}\,O^{5} \end{array}\right\} \begin{array}{l} 2\text{ at. acide pyrogallique } C^{12}\,H^{12}\,O^{6} + 2Aq \\ 1\text{ at. acide métagallique } C^{12}\,H^{6}\,O^{3} + Aq \\ 4\text{ at. acide carbonique } C^{4}\,O^{8} \end{array}$$

$$C^{28}\,H^{18}\,O^{17} + 3Aq$$

Si ces conjectures se réalisent, il est probable que les deux acides sont entre eux dans la même relation que les acides gallique et ellagique ; dans ce cas l'atome de l'acide pyrogallique devrait être doublé, il neutraliserait 2 atomes de base, l'acide métagallique n'en neutraliserait qu'un.

Acide malique. — J'ai entrepris quelques expériences sur l'acide malique et les corps qui en dérivent par l'action de la chaleur, dans le but de bien déterminer leur constitution, mais je ne suis pas encore assez avancé pour former à cet égard des conjectures fondées. Il me semble, au reste, très vraisemblable que la formule $C^{8}\,H^{6}\,O^{8} + 2\,Aq$, est celle qui représente le mieux le poids atomique de l'acide malique ; sa disposition très remarquable à former des sels acides et des sels doubles avec les bases les plus différentes, le place à côté de l'acide tartrique. Les changemens qu'il éprouve par l'action de la chaleur ont été déterminés par M. Pelouze avec tant de d'habileté et d'exactitude, qu'il y a à peine une remarque à y ajouter.

Laisse-t-on pendant quelque temps l'acide malique dans un endroit dont la température surpasse un peu celle de son point de fusion, il se transforme peu à peu complétement en acide fumarique, sans dégager autre chose que de l'eau. Quelques heures suffisent pour une décomposition entière entre 120 et + 130°. L'acide perd sa transparence, se trouble, et il ne reste qu'un magma

de petites paillettes cristallines d'acide fumarique, qu'on purifie facilement, par des lavages à l'eau froide, de l'acide malique qui resterait encore. En évaporant cette dissolution à la consistance de sirop, et l'exposant de nouveau à une température élevée, on parvient à transformer tout l'acide malique en acide fumarique.

Lorsque d'autre part on remplit à moitié une petite cornue de verre d'acide malique cristallisé, et qu'on distille à la plus haute température que puisse donner une bonne lampe à esprit de vin, il passe, en même temps que l'eau, de l'acide équisétique en proportion d'autant plus grande que l'opération marche plus brusquement. A un certain point, la masse contenue dans la cornue devient tout d'un coup solide et cristalline, et si l'on ôte le feu il reste un épais magma presque sec d'acide fumarique. On peut parfaitement éviter la formation d'acide équisétique, mais il m'a été impossible d'éviter celle de l'acide fumarique. Je ne sais si l'on doit voir dans ce fait une raison suffisante pour supposer que l'acide fumarique est un produit de la décomposition de l'acide équisétique.

Mais admet-on que ces deux acides possèdent tout-à-fait la même composition, on n'a pas le moindre fait qui puisse expliquer la différence de leurs propriétés, différence qu'il faut, sans aucun doute, chercher dans leur constitution.

L'acide équisétique forme avec la potasse, l'ammoniaque et beaucoup d'autres bases, des sels acides bien cristallisés; j'ai cherché à préparer un sel double de potasse et de soude, mais le sel acide de potasse neutralisé par la soude donne une liqueur qui, même à la consistance de sirop, ne forme aucuns cristaux, et se prend par une évapora-

tion plus prolongée en une masse blanche, dans laquelle il est impossible de reconnaître s'il existe deux sels différens ou un seul sel à deux bases. L'équisétate acide d'ammoniaque, neutralisé par la potasse ou la soude, donne absolument le même résultat.

L'acide fumarique ne m'a de même donné qu'un sel acide, un fumarate de potasse; il m'a donc été impossible de décider quelque chose de positif sur la constitution de ce sel acide.

L'acide équisétique pourrait bien être $C^3 H^4 O^6 + 2Aq$, et l'acide fumarique $C^4 H^2 O^3 + Aq$; peut-être de même le passage de l'un dans l'autre s'effectue-t-il comme de l'acide cyanurique à l'acide cyanique, dans lequel cas un atome de l'un se subdivise en 3 atomes plus simples de l'autre.

Nous connaissons donc trois classes différentes d'acides organiques : la première neutralise 1 atome de base; nous y rangeons les acides acétique, formique, etc.; la seconde classe se combine à deux atomes; la troisième à trois atomes de base. Les acides de la première classe, qui sont plus simples dans leur composition, ne fournissent que rarement des acides pyrogénés; les autres éprouvent par l'action de la chaleur des modifications analogues à celles que subit l'acide phosphorique dans les mêmes circonstances. On voit, d'après ces expériences, qu'il est indispensable, pour déterminer le poids atomique d'un acide organique, de chercher à former deux sels différens avec une seule et même base fixe.

On pourrait partager les acides en unibasiques, bibasiques, tribasiques. Sous le nom d'acide bibasique, on comprendrait ceux dont 1 atome se combine à 2 atomes

e base, de telle sorte que ces deux atomes se substituent à 2 atomes d'eau de l'acide. La même idée reste onc attachée à l'expression de sel basique, c'est tourours une combinaison d'un sel neutre avec une nouelle quantité de base. Dès lors si un atome d'un acide e combine à 2 ou plusieurs atomes de base, sans éliiner plus d'un atome d'eau, c'est-à-dire moins que ne omporte le nombre des équivalens de base fixe, il se orme un véritable sel basique. L'acétate de plomb triasique contient, comme le phosphate correspondant, atomes d'oxide de plomb ; mais dans ce sel l'acide acéque est dans le même état que dans l'acétate neutre de lomb desséché. Or, un phosphate, un cyanurate à 1 tome de base fixe, contiennent en combinaison, avec cet tome de base, un corps tout différent de celui qui se ouve dans les sels à 2 et 3 atomes de base du même cide ; dans l'un, l'atome de base est neutralisé par le orps $P^2 O^7 H^4$, dans les deux autres par les acides $P^2 O^6$ P ou $P^2 O^5$. Voici donc dans quelle relation se trouvent es acides tribasiques :

Acide phosphorique.....	$P^2 O^5 + 3Aq$
Acide pyrophosphorique.	$P^2 O^5 + 2Aq$
Acide métaphosphorique.	$P^2 O^5 + Aq$
Acide cyanurique.....	$Cy^3 O^3 + 3Aq$
Acide fulminique.....	$Cy^4 O^2 + 2Aq$
Acide cyanique.....	$Cy^2 O + Aq$
Acide méconique.....	$C^{14} H^2 O^{11} + 3Aq$
Acide coménique.....	$C^{12} H^4 O^8 + 2Aq$
Acide pyrocoménique...	$C^{10} H^6 O^5 + Aq.$

Acide citrique	$C^{12}\ H^{10}\ O^{11} + 3Aq$
1er acide pyrocitrique ...	$C^{10}\ H^{8}\ O^{6} + 2Aq$
2e acide pyrocitrique ?? ..	$C^{5}\ H^{4}\ O^{6} + Aq$

Hypothèse.

Dans ce qui précède, j'ai considéré, suivant nos idées actuelles, les phénomènes que présentent les acides organiques en contact avec les bases, et développé le rapport existant entre les différens produits qui en dérivent sous l'influence de la chaleur.

Je sais à peine si l'on peut donner à ces développemens le nom de théorie ; car, considérés avec plus d'attention, ils ne me paraissent guère autre chose qu'un symbole mesquin pour ce que voient, non pas notre esprit, mais nos yeux.

Nous observons que les acides cyanurique, méconique, etc., perdent 1 at. d'eau pour chaque atome d'oxigène de base qui se combine avec eux. Nous supposons que cette eau était contenue comme telle dans l'acide ; mais, lorsque nous cherchons des preuves qui puissent autoriser une pareille supposition, nous n'en trouvons aucune. Nous voyons que la capacité de saturation d'un grand nombre d'acides diminue, par la séparation, le déplacement de cette eau nommée basique, sans pouvoir comprendre pourquoi l'acide ne s'en empare pas de nouveau, lorsqu'après l'avoir modifié nous le remettons en contact avec l'eau. Jusqu'ici nous nous contentions de dire que l'acide avait été modifié, sans nous inquiéter davantage de quelle cause provenait cette altération. Beaucoup

d'acides, tels que l'acide tartrique, l'acide camphorique, etc., etc., ne possèdent pas à l'état anhydre le pouvoir de se combiner avec les bases ; mais ils l'acquièrent lorsqu'ils ont repris une nouvelle quantité d'eau. Ces questions ne s'étendent pas à un seul groupe de combinaisons chimiques, elles embrassent tous les acides en général. La potasse et la soude appartiennent par leur rang dans la classification électrique aux plus fortes bases ; pour la même cause l'oxide d'argent devrait être une des plus faibles. A en juger par ses propriétés chimiques, c'est la plus puissante de toutes les bases, il déplace dans beaucoup d'acides l'eau basique que la potasse et la soude ne peuvent séparer comme dans les acides cyanurique et méconique, qu'elles n'éliminent qu'avec difficulté comme dans les phosphates et les arséniates.

C'est certainement un phénomène frappant, que partout où l'acide phosphorique et l'oxide d'argent viennent en contact, sous quelque forme que ce soit, il y ait production d'un sel à trois atomes de base, tandis qu'il n'existe pas une seule combinaison d'argent correspondant aux phosphates de soude communément nommées neutres et acides.

De plus, nous avons dans l'émétique séché à + 250°, une combinaison où 4 atomes d'hydrogène que le sel ne contenait pas sous la forme d'eau, sont éliminés à cet état en se combinant aux 2 atomes d'oxigène que ce tartrate contient de plus que les autres. Le sel, nous le voyons, renferme une partie de la base à l'état métallique, et l'acide au contact de l'eau s'empare des élémens de cette eau qui cesse d'exister comme telle.

Nos connaissances actuelles ne suffisent pas pour ex-

pliquer ces phénomènes, nous sommes obligés d'avouer qu'ils proviennent de causes jusqu'ici inobservées ; mais quelles sont ces causes ? sur ce point nous sommes dans l'incertitude la plus complète.

A côté de la théorie généralement admise maintenant sur la constitution des sels, il en est une autre établie par Davy pour les acides chlorique et iodique, c'est celle que M. Dulong a cherché à appliquer aux combinaisons de l'acide oxalique. J'ose à peine avouer que je fais depuis des années de pénibles efforts pour trouver des preuves à l'appui de cette hypothèse ; car quelque contradiction, quelque opposition qu'elle présente avec les idées admises maintenant, elle n'en est pas moins un sens profond par le lien qu'elle établit entre toutes les combinaisons chimiques, par la destruction de toutes ces barrières placées par nous entre les combinaisons des oxacides et des hydracides.

Pendant nos recherches en commun sur le radical de l'acide benzoïque, M. Wöhler et moi nous essayâmes d'appliquer cette théorie à l'acide benzoïque et à ses nombreuses combinaisons. M. Pelouze et moi, dans nos expériences communes sur l'acide mellitique, avons défendu cette opinion comme la plus vraisemblable. Mais le temps n'était pas encore venu de lui donner un sens plus défini.

Toutes les expériences que je viens de décrire, expériences qui j'espère auront donné l'explication de toutes les anomalies présentées par les citrates, et conduit à la connaissance exacte de la constitution d'une série d'acides, dérivent des recherches faites en faveur de cette théorie ; on me pardonnera donc, si je cherche mainte-

nant à rattacher à une opinion si paradoxale en apparence les idées des chimistes. Et d'abord, qu'il me soit permis de dire quelques mots de la constitution des sels d'après nos idées actuelles.

L'acide sulfurique hydraté est une combinaison d'acide sulfurique et d'eau, susceptible d'être remplacée par des équivalens d'oxide métallique. La potasse y est-elle substituée? nous avons du sulfate de potasse exprimé par la formule $SO^3 + KO$.

Si nous étendons à l'acide sulfurique l'hypothèse de Davy, l'acide sulfurique hydraté est un hydracide. Il devient une combinaison analogue à l'acide hydrosulfurique, seulement le radical, au lieu d'être du soufre, est une combinaison de soufre et d'oxigène.

$$S + H^2$$
$$S\,O^4 + H^2$$

Dans cet acide l'hydrogène est remplacé par des métaux, le sulfate de potasse est :

$$S\,O^4 + K$$

Dès le premier abord cette formule se distingue par quelque chose d'extraordinaire. Le potassium possède une affinité si puissante pour l'oxigène, que nous ne pouvons nous le représenter comme tel dans le sulfate de potasse.

Ceci est tout simplement une affaire d'habitude, car nous sommes accoutumés à continuer à un corps dans ses combinaisons les propriétés que nous lui connaissons à l'état libre. S'il était possible de prouver que dans le sulfate de potasse il existe réellement de l'acide sulfuri-

que et de la potasse, ce serait un jeu d esprit ridicule que de présenter une autre formule indigne du moindre examen. Mais nous ne connaissons pas l'état dans lequel se trouvent les élémens de deux corps composés ; dès qu'ils se sont combinés, nous ne savons plus comment leurs parties constituantes sont coordonnées. L'arrangement dans lequel nous nous les représentons est tout-à-fait conventionnel ; il est sanctionné par l'habitude par l'opinion dominante.

J'avouerai les doutes fondés qu'on peut avoir sur cette classe de sels ; mais de l'autre côté, il me sera permis de considérer comme établie la composition des sels haloïdes. Entre le chlore et le potassium il n'y a qu'une espèce de combinaison possible, le chlore est un corps simple. Le cyanogène est un radical semblable au chlore. La constitution du cyanure de potassium ne nous présente donc non plus aucune difficulté. Mais quelle est celle du sulfocyanure de potassium ? Là dessus il y a deux opinions.

L'une nous représente l'acide hydrosulfocyanique comme une combinaison d'acide hydrosulfurique $S+H^2$ avec du sulfure de cyanogène $Cy^2 S$; d'après l'autre, cet acide contient un radical particulier $Cy^2 S^2$, combiné à un équivalent d'hydrogène. La première hypothèse correspond à celle que nous adoptons maintenant pour la constitution de l'acide sulfurique hydraté ; l'autre se rattache à la théorie de Davy.

Admet-on dans l'acide hydrosulfocyanique une combinaison d'hydrogène sulfuré et de sulfure de cyanogène, alors le sulfocyanure de potassium est une com-

binaison double de sulfure de potassium et de sulfure de cyanogène.

$$Cy^2S + SK.$$

Les chimistes se sont accordés à rejeter cette combinaison comme invraisemblable. Car dans ce cas les combinaisons d'argent et de plomb correspondantes au sel de potassium ne pourraient être décomposées par l'hydrogène sulfuré, l'argent et le plomb y étant déjà contenus à l'état de sulfure de plomb et d'argent ; mais l'expérience prouve qu'elles le sont.

Nous admettons ainsi, que dans le sulfocyanure de potassium le métal n'existe pas sous la forme de sulfure métallique $Cy^2S^2 + K$. Et nous nous trouvons conduits exactement à la même conclusion qui pour le sulfate de potasse nous semblait si invraisemblable. Ici nous dirons que le potassium, métal possédant pour le soufre une affinité presque aussi grande que pour l'oxigène, peut exister dans une combinaison sulfurée sans y être à l'état de sulfure de potassium.

Ainsi nous sommes d'accord sur ce point : dans l'acide hydrosulfocyanique, l'hydrogène n'est pas contenu, comme hydrogène sulfuré ; dans le sulfocyanure de potassium, le potassium n'est pas à l'état de sulfure.

Mais nous pouvons substituer dans cette combinaison de l'oxigène au soufre. Notre nouveau composé hydrogéné est de l'acide cyanique hydraté ; la combinaison de potassium est du cyanate de potasse.

$$Cy^2S^2 + H^2 \qquad Cy^2S^2 + K$$
$$Cy^2O^2 + H^2 \qquad Cy^2O^2 + K$$

Ce qui tout à l'heure nous semblait tout simple pour une combinaison sulfurée, nous paraît maintenant contre nature pour la combinaison oxigénée correspondante. Il est facile de voir, et cet exemple n'a pas d'autre portée, qu'il ne faut pas prendre l'habitude pour guide dans les théories.

M. le professeur Wohler et moi avons, dans un travail fait en commun sur la décomposition de l'acide urique, découvert entre autres produits un nouvel acide dont voici la composition $C^6 N^4 H^8 O^8$. Cette formule ne donne pas la moindre indication pour représenter la constitution de l'acide. Mais la formation et la production de cet acide sont explicables d'après deux suppositions. On peut se le représenter comme provenant d'une combinaison d'acide oxalique $2C^2 O^3$ avec l'urée $C^2 N^4 H^8 O^2$, ou bien, comme composé d'acide carbonique, d'allantoïne et d'eau $2CO^2 + C^4 H^6 O^3 N^4 + H^2 O$.

Les deux formules expliquent d'une manière satisfaisante comment cet acide dérive de l'acide urique, et l'une d'elles explique également bien une décomposition dans laquelle ce corps nouveau se sépare en deux produits.

Maintenant on peut affirmer avec certitude que l'acide ne contient ni urée, ni acide carbonique, ni acide oxalique. Les deux hypothèses ne sont que des auxiliaires employés par l'esprit humain, pour rendre compte de certains phénomènes et les mettre en rapport les uns avec les autres, et c'est seulement de cette manière qu'on doit envisager toutes les théories sur la constitution des combinaisons chimiques.

Une théorie est une explication des faits qui ne nous permet pas de tirer indubitablement des réactions d'un

corps dans différentes circonstances de décomposition, des conséquences rétrogrades sur la constitution de ce corps, car les produits changent comme les conditions de la destruction.

Chaque hypothèse sur la constitution d'un corps est exacte pour certains cas, mais insuffisante et peu satisfaisante dans d'autres.

C'est sous ce point de vue, et sous aucun autre, qu'il faut considérer la théorie de Davy. Les chimistes se sont accordés à nommer *propriétés chimiques* d'un corps, les phénomènes, les réactions qu'il présente lorsqu'on le met en contact avec d'autres substances; l'étude des réactions des corps organiques nous a conduit à pouvoir dire avec certitude que ces propriétés chimiques changent suivant les substances qui agissent sur le corps. Ces propriétés n'ont donc rien d'absolu, elles n'appartiennent pas au corps. Toute théorie fondée sur les procédés de décomposition est incomplète et incertaine. On a de plus fait la remarque, que certaines classes de corps présentent dans leur contact avec d'autres des phénomènes analogues; ainsi les oxides métalliques forment avec d'autres corps d'une composition différente des combinaisons; les sels, qui ont entre elles une ressemblance extraordinaire. C'est là dessus qu'est fondée la division en acides et bases. Le résultat du contact d'un acide et d'une base est la formation d'un sel; le phénomène le plus général qui l'accompagne est la séparation d'une certaine quantité d'eau. Les résultats de la combinaison de la chaux avec l'acide sulfurique ou de celle-ci avec l'acide hydrochlorique, sont absolument semblables; il se forme dans les

deux cas un corps de propriétés semblables, dans tous les deux la même quantité d'eau est séparée.

Nous admettons que dans un cas cette eau est formée ; et que dans l'autre, au contraire, elle n'est que séparée. Nous suivons donc deux hypothèses pour expliquer ces phénomènes : dans les oxacides celle de Lavoisier, dans les hydracides celle de Davy.

Venons-nous maintenant à considérer d'un point de vue plus élevé et plus général les propriétés et la composition des sels, admettons-nous que tous les élémens des oxacides, à l'exception de l'hydrogène, nous soient inconnus, désignons-les par X, nous aurons :

$X + K$	sulfate, oxalate, etc., etc., de potasse.
$2X + Pt$	sulfate de platine.
$3X + Al^2$	sulfate, nitrate d'alumine correspondant aux combinaisons :
$Cl^2 + K$	chlorure de potassium.
$2Cl^2 + Pt$	chloride de platine.
$3Cl^2 + Al^2$	chlorure d'aluminium.

Un hydracide en contact avec un oxide métallique, se décompose avec lui, mais pas dans toutes les circonstances, en un sel haloïde et en eau ; nous avons déterminé des exceptions pour l'alumine, la magnésie et d'autres oxides métalliques ; nous avons admis que le cyanure de potassium se décompose avec l'eau, que la dissolution contient alors de l'acide hydrocyanique et de la potasse. Une combinaison d'un oxide métallique avec un hydracide, sans décomposition mutuelle, est donc possible. Mais nous savons que par l'addition d'un autre cyanure métallique, l'hydrocyanate de potasse est réduit

en cyanure de potassium qui entre comme tel en combinaison avec le nouveau sel.

La dissolution de la magnésie dans l'acide hydrochlorique se comporte de la même manière. La combinaison telle qu'elle cristallise dans l'eau est :

$$Cl^2 H^2 + Mg O + 4Aq.$$

Mais si nous ajoutons du sel ammoniaque ou un autre sel haloïde, il s'ensuit aussitôt, comme dans l'hydrocyanate de potasse, réduction de l'hydrochlorate de magnésie en chlorure de magnésium; il se forme une combinaison double, capable d'être évaporée, déshydratée, sans souffrir les altérations qu'on remarque dans l'hydrochlorate de magnésie; il se forme : $Cl^4 Mg + Cl^2 N^2 H^8$.

Nous retrouvons dans beaucoup de sels des oxacides exactement la même réaction. Parmi ces dernières nous en connaissons aussi qui retiennent de l'eau combinée en deux états différens comme eau de cristallisation, qui se dégage à + 100°, et comme eau d'hydrate qui est instantanément éliminée dès que la combinaison qui la renferme vient en contact avec certaines autres.

$XH^2 + Mg O + 6 Aq$ est le sulfate de magnésie cristallisé; rapproché des sulfates de potasse, d'ammoniaque, etc., il devient aussitôt $X Mg + X K$. Nous dirons que le sel ammoniaque mis en contact avec l'hydrochlorate de magnésie y détermine une formation d'eau; dans le sulfate de magnésie nous admettons qu'il existait de l'eau toute formée, qui a été remplacée par un sel.

Nous nous servons de deux symboles différens pour expliquer un seul et même phénomène; nous sommes

forcés d'accorder à l'eau les propriétés les plus diverses : nous avons de l'eau basique, de l'eau saline, de l'eau de cristallisation ; nous la voyons passer dans des combinaisons où elle cesse d'exister sous une de ces trois formes, et tout cela uniquement parce que nous avons établi entre les sels oxigénés et les sels haloïdes une barrière qu'il nous est impossible de voir dans les combinaisons elles-mêmes, car elles ont sous tous les rapports les mêmes propriétés. Le sulfate de baryte se combine avec le chlorure de baryum, avec le nitrate de baryte, nous disons que dans la précipitation ils s'entraînent l'un l'autre ; le nitrate d'argent se combine avec le cyanure d'argent ; le chlorure de potassium joue envers l'acide chromique le même rôle que le chromate de potasse. Les sels oxigénés, les sels haloïdes, sont des combinaisons de même espèce, de même classe. Envisagées sous le point de vue de la théorie de Lavoisier, les combinaisons des oxacides avec l'ammoniaque contiennent de l'oxide d'ammonium ; d'après la théorie de Davy leur constitution est tout aussi simple.

$Cl^2 H^2 + N^2 Cl^6 = Cl^2 + N^2 H^8$ est le sel ammoniac.

$X H^2 + N^2 H^6 = X + N^2 H^8$ représente toutes les combinaisons de l'ammoniaque avec les oxacides.

Dans toutes les comparaisons que je viens d'établir entre les sels, la théorie de Davy n'est qu'une représentation différente de celle qui nous est habituelle, on peut l'admettre ou la rejeter à volonté, car elle n'est qu'un lien entre plusieurs phénomènes ; mais elle ne conduit nullement à des conséquences précieuses en apparence

pour nos recherches, ou qui puissent nous guider à approfondir la nature des corps.

Mais cette théorie conduit plus loin; c'est ce que je veux maintenant développer.

La théorie de Davy naquit de la manière dont se comportent le chlorate et l'iodate de potasse, de la décomposition de ces sels à une haute température en oxigène et en chlorure ou iodure de potassium sans que la neutralité cesse. Davy crut pouvoir en conclure que le potassium n'est pas contenu dans ce sel à l'état d'oxide; nous savons en particulier, par rapport à l'iodate de potasse, que la potasse n'est pas décomposée par l'iode, que l'oxigène n'est pas éliminé par l'iode. Davy conclut ainsi : l'acide muriatique est une combinaison de chlore et d'hydrogène.

$$Cl^2 + H^2.$$

Le radical de l'acide hydrochlorique peut prendre un ou plusieurs atomes d'oxigène sans que la capacité de saturation de l'acide change; car, selon lui, cette capacité de saturation dépend uniquement de l'hydrogène de l'acide qui se trouve hors du radical.

Acide hydrochlorique..	$Cl^2 + H^2$
Acide hypochloreux....	$Cl^2 O^2 + H^2$
Acide chloreux	$Cl^2 O^4 + H^2$
Acide chlorique.....	$Cl^2 O^6 + H^2$
Acide perchlorique....	$Cl^2 O^8 + H^2$

Les *acides* seraient ainsi certaines combinaisons hydrogénées dans lesquelles les métaux peuvent se substituer à l'hydrogène.

Les *sels* neutres sont les combinaisons de même classe

dans lesquelles l'hydrogène est remplacé par l'équivalent d'un métal. Les corps que nous nommons maintenant acides anhydres, n'acquièrent la propriété de former des sels avec les oxides métalliques que par l'addition de l'eau, ou bien ce sont des combinaisons qui décomposent les oxides à une haute température. Par le contact d'un acide avec un oxide, l'hydrogène se sépare généralement sous forme d'eau; il est tout-à-fait indifférent pour la constitution de la nouvelle combinaison, de quelle manière cette eau est formée; dans beaucoup de cas elle proviendra de la réduction de l'oxide, dans d'autres elle peut se former aux dépens des élémens de l'acide; c'est ce que nous ne savons pas.

Nous savons seulement que sans eau il ne se forme pas de sel à la température ordinaire, et que la constitution des sels est analogue à celle des combinaisons hydrogénées que nous nommons acides.

Le principe de la théorie de Davy, celui qu'il faut toujours garder en vue pour en former un jugement exact, est celui-ci : Davy fait dépendre la capacité de saturation d'un acide de l'hydrogène ou d'une partie de l'hydrogène qu'il contient, et si on l'appelle la somme des autres élémens, le radical de l'acide, sa composition n'a pas l'influence la plus éloignée sur la capacité de saturation.

Prenons l'hydrogène sulfuré; faisons entrer dans le radical de l'oxigène, du soufre et de l'oxigène dans les proportions les plus variées, la capacité de saturation reste toujours la même.

$S + H^2$ acide hydrosulfurique.
$S\ O^3 + H^2$ acide sulfureux.
$S\ O^4 + H^2$ acide sulfurique.
$S^2\ O^3 + H^2$ acide hyposulfureux.
$S^2\ O^6 + H^2$ acide hyposulfurique.
$S\ O^5\ N^2 + H^2$ acide nitrosulfurique.
$S^2\ Cy^2 + H^2$ acide hydrosulfocyanique.
$S^3\ C^2 + H^2$ acide sulfocarbonique.

Dans la chimie organique il est une foule d'acides composés dont l'existence est prouvée, et dont nous ne pouvons expliquer la formation. L'hypothèse maintenant admise ne peut nous donner aucune lumière sur le mode de leur production et sur leur manière d'agir.

Nous connaissons un grand nombre d'acides dans le radical desquels nous voyons s'opérer les combinaisons les plus variées sans que la capacité de saturation soit altérée. Un atome d'un corps très compliqué, l'hydrure de benzoïle, entre dans la composition de l'acide formique, et la capacité de saturation de celui-ci reste la même ; on trouverait une foule d'exemples semblables, je ne les mentionnerai pas ici. Nous voyons l'acide benzoïque entrer avec son eau dans le radical de deux atomes d'acide sulfurique, et la capacité de saturation de ce dernier ne change pas. On peut démontrer ici pourquoi la capacité de saturation ne s'est pas augmentée de celle que l'acide benzoïque cristallisé possédait par lui-même. Un atome de cet acide sature 2 atomes de base, deux atomes d'acide sulfurique et 1 atome d'acide benzoïque devraient neutraliser 3 atomes. Mais les deux atomes d'acide sulfurique se sont réduits aux dépens de l'acide benzoïque

en acide hyposulfurique, qui ne prend qu'un atome de base, l'acide benzoïque qui y est entré a conservé sa capacité de saturation.

L'acide bromobenzoïque de Péligot est un hydracide, ses réactions interdisent toute autre idée de sa constitution. La décomposition de l'acide fulminique, la formation d'un acide chloré qui contient dans le même radical 10 atomes de chlore, ne peuvent être expliqués d'une autre manière.

La chimie inorganique doit rejeter cette hypothèse sur la constitution des acides, car elle suppose une foule de radicaux impossibles à obtenir, car l'expérience prouve qu'ils ne peuvent exister isolés. Dans la chimie organique, au contraire, cette objection a peu de portée, tous les acides organiques, à deux ou trois exceptions près, sont des corps aussi hypothétiques, aussi inconnus que les radicaux présentés dans la théorie de Davy; les acides oxalique, acétique et anhydres, sont des symboles; les acides organiques que nous nommons anhydres n'ont plus de capacité de saturation.

Appliquée à l'acide phosphorique, la théorie de Davy nous offre les considérations suivantes: Le phosphore se combine en plusieurs proportions avec l'hydrogène, la plus connue de ces combinaisons est $P^2 + H^6$.

Lorsque 8 atomes d'oxigène entrent dans le radical de cet hydrogène phosphoré, nous avons l'acide phosphorique ordinaire $P^2 O^8 + H^6$.

Il doit donc former des sels où l'hydrogène est remplacé entièrement ou en partie par des équivalens métalliques. Au contact des oxides l'hydrogène de l'acide est réduit par leur oxigène, et moins ces oxides ont d'affi-

nité pour l'oxigène, plus la réduction s'opère facilement. Aussi l'oxide d'argent occupe-t-il dans cette classification le haut de l'échelle.

La réduction marche bien plus difficilement avec les oxides des alcalis; à mesure que l'hydrogène de l'acide diminue et disparaît, l'affinité dn radical s'accroît pour la partie qui reste, et alors il faut augmenter la quantité de l'alcali pour compléter la réduction. Pour beaucoup d'acides composés, comme l'acide phosphorique, la réduction ne peut être complète qu'avec l'oxide d'argent. Les sels de l'acide phosphorique prennent cette forme :

$P^2\ O^8 + H^6$ acide phosphorique.
$P^2\ O^8 + \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ 2K \end{matrix} \right.$ sel ordinairement nommé phosphate neutre de potasse.
$P^2\ O^8 + \left\{ \begin{matrix} H^4 \\ K \end{matrix} \right.$ phosphate acide.
$P^2\ O^8 + 3K$ sel basique.
$P^2\ O^8 + 3Ag$ phosphate d'argent.

D'après l'analyse du phosphite de plomb, l'acide phosphoreux est :

$$P^2\ O^6 + 6H.$$

Des 6 atomes d'hydrogène qu'il contient, 4 atomes seulement peuvent être remplacés par des métaux, le sel de plomb est :

$$P^2\ O^6 + \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ Pb^2 \end{matrix} \right.$$

Lorsque l'acide phosphorique est exposé à une haute température, une partie de l'hydrogène se sépare du radical, se combine à un équivalent de son oxigène, il se

forme de l'eau qui disparaît et deux nouveaux acides : les acides pyro et métaphosphoriques :

$P^2\ O^7 + H^4$ acide pyrophosphorique.
$P^2\ O^6 + H^2$ acide métaphosphorique.

Toutes les réactions des acides cyanurique, méconique et citrique, nous indiquent que desséchés ils ne contiennent pas d'eau. D'après l'hypothèse de Davy leur constitution est :

$Cy^6\ O^6 + 6H$ acide cyanurique.
$C^{14}\ H^2\ O^{14} + 6H$ acide méconique.

Les sels de ces acides sont composés d'une manière analogue aux phosphates ; j'ai examiné précédemment les rapports qu'ils présentent dans leurs modifications avec l'acide phosphorique.

D'après la théorie de Davy, il est tout-à-fait indifférent que des élémens soient enlevés au radical ou que de nouveaux viennent s'y combiner. Ce n'est pas de cela que dépend la capacité de saturation.

L'acide métaméconique est $C^{12}\ H^4\ O^{10} + H^4$
L'acide pyroméconique $C^{10}\ H^6\ O^6 + H^2$

Tous les deux correspondent dans cette forme aux acides pyro et métaphosphoriques, la même chose a lieu pour les acides fulminique et cyanique.

On sait qu'il y a deux séries de fulminates : l'une à base d'oxides de même nature, l'autre renfermant des bases différentes.

L'une de ces séries contient, d'après la théorie admise, de l'oxide d'argent, de mercure, de cuivre ; ainsi donc

des oxides facilement réductibles. L'autre série contient un atome d'un oxide facilement réductible, et un atome d'un oxide alcalin.

Des fulminates à base d'alcalis, ainsi d'oxides très difficiles à réduire, n'existent pas. C'est une anomalie sans exemple, d'après la manière de voir actuelle; mais elle s'explique facilement dans la théorie de Davy.

En effet, si les sels sont des combinaisons de certains métaux avec des radicaux particuliers formés par l'oxigène de l'oxide métallique et les élémens de l'acide, il s'en suit nécessairement que la faculté de l'acide de se combiner, c'est-à-dire de réduire la base, doit dépendre et de l'affinité de l'acide pour l'oxigène de la base, et de celle du métal pour l'oxigène qu'il doit céder. Par conséquent, si l'affinité du métal pour l'oxigène qui y est combiné surpasse celle de l'acide anhydre pour le même oxigène, la formation du sel n'aura pas lieu.

Voilà ce que nous observons précisément dans les fulminates.

Prenons du fulminate d'argent, de mercure, de cuivre, décomposons-les par la potasse, par la baryte, la moitié de l'argent, du mercure, du cuivre sera remplacée par du potassium, par du baryum. Nous aurons des sels analogues aux cyanures doubles de fer et de potassium, où l'hydrocyanate de potasse est réduit à l'état de cyanure de potassium à l'instant même où il vient d'être mis en contact avec le cyanure de fer qui forme avec lui un composé très stable. Ces fulminates doubles ont la même stabilité que les fulminates simples qui ont servi à leur préparation.

Prenons maintenant du fulminate de mercure, met-

tons-le en contact avec de la limaille de zinc et de l'eau, nous obtenons en dissolution du fulminate de zinc ne renfermant pas de trace de mercure. Le nouveau sel de zinc renferme le même composé fulminant que le sel de mercure; du nitrate d'argent qu'on y mêle y produit un précipité cristallin de fulminate d'argent; la seule différence entre les deux sels consiste en ce que le sel de zinc renferme un oxide plus difficile à réduire que le sel d'argent, d'où vient que la plus légère chaleur décompose le sel de zinc; en l'évaporant même au bain-marie, de l'ammoniaque se dégage, on obtient un résidu insoluble qui fait effervescence avec les acides et qui a perdu toutes les propriétés fulminantes. A un certain degré de température la décomposition a eu lieu absolument par les mêmes causes qui produisent celle d'une dissolution d'alumine dans l'acide muriatique dans les mêmes circonstances. J'ai déjà fait observer qu'une combinaison de l'acide fulminique avec des bases encore plus difficiles à réduire que l'oxide de zinc, ne peut être effectuée sans qu'il en résulte à l'instant même une décomposition complète de l'acide.

Dans la décomposition du fulminate d'argent par l'acide hydrochlorique, on obtient, comme on sait, du chlorure d'argent, de l'acide hydrocyanique et un nouvel acide renfermant cinq équivalens de chlore, et qui ne précipite pas le nitrate d'argent. Nous avons établi, M. Gay-Lussac et moi, que cet acide doit renfermer une certaine quantité d'hydrogène. En admettant que la moitié du cyanogène de l'acide fulminique passe à l'état d'acide hydrocyanique, la composition du nouvel acide doit être exprimée par la formule $Cy^2\ Cl^{10}+4H$; nous avons

prouvé par l'évaluation directe du chlore que cet acide renferme cinq équivalens de cet élément. Voilà donc un hydracide d'une nouvelle espèce saturant 2 atomes de base exactement comme l'acide fulminique qui en avait donné naissance.

La théorie de Davy nous montre la possibilité de l'existence de certaines combinaisons hydrogénées ayant les mêmes radicaux que les acides méconique, quinique, et qui jouent le rôle de base. On ne sait, en effet, à quelle classe de corps appartient l'hydrogène phosphoré; en présence de l'acide hydriodique il se comporte évidemment comme l'ammoniaque, envers beaucoup d'oxides il agit comme un hydracide. La cause du pouvoir que possèdent les bases organiques de neutraliser les acides, doit résider dans leur constitution; mais le grand nombre d'atomes compris dans un équivalent de ces bases, l'incertitude qui règne sur leur véritable composition, font un vain jeu d'hypothèses de toutes les recherches ayant pour but d'établir certains rapports entre ces substances et les acides particuliers qui se présentent à côté d'elles.

Mais nous avons dans la mélamine, l'amméline et l'ammélide des bases organiques d'une composition simple; nous savons que la première peut se transformer en les deux autres, nous savons de plus que toutes les trois peuvent être transformées en acide cyanurique, il est impossible de méconnaître un lien entre ces corps et l'acide.

La théorie de Davy rend probable l'existence d'une combinaison d'azote et d'hydrogène, d'où dérive l'acide nitrique; elle contiendrait moins d'hydrogène que l'am-

moniaque. Elle serait composée de 2 atomes d'azote et de 2 atomes d'hydrogène, $N^2 H^2$. Nous en connaissons un autre dans l'amide, qui contient le double d'hydrogène.

Dans la transformation de la mélamine en acide cyanurique nous remarquons les phénomènes suivans :

Le premier effet d'un acide est de lui enlever une certaine quantité d'azote et d'hydrogène, et d'y substituer de l'oxigène, le nouveau produit est de l'amméline. L'action de l'acide prolongée détermine une nouvelle séparation d'azote et d'hydrogène, une nouvelle substitution d'oxigène, il se forme de l'ammélide, celle-ci se réduit enfin en acide cyanurique, et les bornes de la décomposition sont alors atteintes.

La mélamine est composée de $C^6 N^{12} H^{12}$. Six atomes d'azote et 6 atomes d'hydrogène restent dans l'acide cyanurique, 6 autres atomes d'azote et d'hydrogène peuvent être remplacés par de l'oxigène. L'expérience nous apprend que la moitié de l'azote et de l'hydrogène sont contenus dans ce corps sous une autre forme que l'autre moitié. Quelque opinion qu'on adopte, ce fait est impossible à réfuter. Dans toutes ces périodes nous voyons une quantité d'azote et d'hydrogène exprimable par la formule NH remplacée par 1 atome d'oxigène, posons NH = M, et admettons que le carbone soit compris dans ces bases comme cyanogène, nous avons :

$Cy^6\ O^6 + H^6$ acide cyanurique.
$Cy^6\ M^6 + H^6$ mélamine.
$Cy^6\ M^4\ O^2 + H^6$ amméline.
$Cy^6\ M^3\ O^3 + H^6$ ammélide.
$Cy^6\ O^5 + H^6$ acide cyanurique.

Ce qu'il y a de plus remarquable dans ces formules, c'est sans contredit leur analogie avec celle de l'ammoniaque; de même que ce dernier, la mélamine et les deux autres bases consistent en un radical et en 6 atomes d'hydrogène. L'analyse de leurs sels nous fait voir qu'ils sont analogues aux sels d'ammoniaque; si nous désignons leur radical par R, nous avons $R H^3 O$ dans leurs combinaisons avec les acides oxigénés; l'hydrochlorate de mélamine a pour formule $Cl^2 RH^6$ (1).

On observe pendant ces transformations que les propriétés basiques diminuent dans la même proportion que l'oxigène augmente dans le radical. La mélamine est la base la plus forte, l'ammélide est à la fois une base et un acide; elle se combine avec les acides et avec les alcalis.

Les réactions que présentent les acides citrique et malique, lorsqu'on les sature par la chaux et la baryte, donnent lieu à d'autres observations. Les sels préparés à froid sont très solubles dans l'eau, par l'action de la chaleur une décomposition s'effectue, il se précipite un sel peu ou point soluble qui ne diffère du sel soluble que par une plus petite quantité d'eau; cette eau, le sel insoluble ne la reprend plus. On peut penser que dans les sels neutres l'acide et la base existent encore intacts, et qu'ils ne se décomposent mutuellement en tout ou en partie qu'au point où la température s'élève.

L'hypothèse que je viens de développer m'a conduit, comme je l'ai dit, à des expériences sur la composition

(1) 0,4466 de ce sel ont donné 0,178 d'eau et 0,361 d'acide carbonique.

de plusieurs acides organiques; les résultats en sont consignés dans la première partie de ce mémoire. La conclusion toute simple que j'en tirai, savoir : que dans l'hypothèse des hydracides l'oxide d'argent, à cause de sa plus grande réductibilité, est d'un emploi très avantageux pour déterminer le véritable poids atomique d'un acide, cette conclusion, dis-je, me conduisit directement à l'explication de toutes les anomalies que présentent les citrates. La théorie est-elle fondée parce qu'elle peut conduire à la vérité ? Il est difficile de répondre à cette question, il ne faut pas se laisser influencer par ces résultats pour juger et employer la nouvelle théorie. Toute hypothèse cause des efforts, ayant pour but de la vérifier, de la soutenir ; elle conduit à des expériences, à des travaux. Mais toutes les fois qu'on travaille, on est sûr de faire des découvertes, de quelque point qu'on parte.

M. Laurent a fait aussi des découvertes à l'appui de ses opinions sur la constitution des corps organisés. Avons-nous pour cela admis l'exactitude de ses théories ? Elles nous semblent à tous douteuses.

Voilà donc ce qu'il en est pour la théorie que je viens de développer, c'est une forme générale ayant pour but de réunir entre elles dans des rapports déterminés les combinaisons chimiques. Nous ne savons si cette forme correspond aux véritables relations qu'elles présentent, mais on peut au moins affirmer que l'opinion généralement admise aujourd'hui présente de grands vides impossibles à remplir par les voies anciennes. Cette nouvelle hypothèse est l'essai d'une nouvelle voie, conduira-t-elle au but? qui peut le prévoir? Mais je suis pénétré de la profonde conviction que cette voie conduira qui-

conque la prendra à des découvertes d'une portée vaste, l'hypothèse réunit toutes les combinaisons chimiques en un tout homogène, suivant elle l'éther et l'ammoniaque, l'huile de térébenthine et l'hydrogène phosphoré appartiennent à une seule et même série.

Notre voie nous conduit à la lumière à travers les ténèbres.

Sur le Courant Electrique ou propre de la Grenouille; second mémoire sur l'Electricité animale, faisant suite à celui sur la Torpille (1);

PAR M. CHARLES MATTEUCCI.

Mes études sur les phénomènes électriques de la torpille, ont dû nécessairement me conduire à l'examen de tous les faits qui peuvent se rapporter à un état électrique propre aux organes des animaux. Si l'on excepte les phénomènes des poissons électriques, le fait le plus re-

---

(1) C'est pour la dernière fois, et contre mon gré, que je me vois forcé de prendre la plume pour me défendre des attaques qui sont dirigées contre moi par le Père Linari, à propos de l'étincelle de la torpille. Il a fait dernièrement présenter à l'Académie une de mes lettres contenant mes félicitations au sujet de l'étincelle qu'il avait obtenue, et c'était bien naturel puisque c'était avec un appareil proposé par moi que ce phénomène était observé pour la première fois. La demande de la description de l'appareil était relative à la longueur des fils de la spirale, à son diamètre, à celui du cylindre de fer doux. En effet, dans le premier mémoire présenté à l'Académie en 1836,

marquable parmi ceux qu'on a voulu rapporter à la physiologie électrique, est le fait découvert par Galvani, de la contraction obtenue en repliant les muscles de la jambe d'une grenouille préparée, sur des nerfs cruraux. C'est véritablement un grand fait, et dont toute l'importance n'a pas été reconnue. Volta, auteur de la célèbre doctrine électromotrice, contre laquelle ce fait était jeté par l'école de Bologne, commença d'abord par le nier, et, tout en l'admettant par la suite, il le fit dépendre de l'hétérogénéité de la substance tendineuse et nerveuse, et de la présence d'un liquide animal quelconque interposé. Nous savons maintenant quelle importance on peut accorder à cette explication, et nous verrons par la suite que les hypothèses émises après celle de Volta, ne peuvent non plus résister à un examen approfondi, ni s'accorder avec les faits postérieurement découverts.

Je commencerai par exposer, en peu de mots, quel était l'état de la science sur ce point, avant que j'eusse commencé à m'en occuper. — Aldini, en poursuivant les recherches de son oncle, rapporte, dans son *Traité*

---

où est constaté quel fut l'auteur de l'appareil, se trouve aussi la description circonstanciée de son appareil et du mien, avec leurs différences de détails. Ces éclaircissemens étaient nécessaires pour éclairer les doutes que cette lettre aurait pu soulever. Du reste, je déclare, comme je l'ai déjà fait plusieurs fois dans mes mémoires, que c'est *moi* qui ai imaginé d'appliquer l'appareil de l'extra-courant à la torpille, et que c'est *moi* qui en ai conseillé l'application à M. Linari, application qu'il fit quinze jours avant moi. *Je défie qui que ce soit de déclarer publiquement fausse cette assertion*, et je laisse au public de juger à qui des deux appartient le mérite, extrêmement petit, de la découverte de l'étincelle de la torpille.

du Galvanisme, quelques expériences dans lesquelles il obtint les contractions de la grenouille préparée, en faisant communiquer les nerfs et les muscles de cet animal par l'intermédiaire d'autres animaux et de son propre corps, etc. Nous verrons, par la suite, que tout corps conducteur, métallique ou liquide, interposé entre les muscles et les nerfs d'une grenouille, et à travers lequel la circulation du courant électrique peut s'établir, détermine ce courant et par conséquent la contraction. Le célèbre de Humboldt obtint aussi ces contractions en interposant entre le nerf et les muscles un morceau de substance musculaire; et, selon lui, ces contractions manquent lorsque le muscle touché est celui de la cuisse. Quarante ans se sont écoulés sans nous apprendre rien de nouveau à ce sujet; et c'est à M. Nobili que nous devons d'avoir nettement déterminé que ces contractions sont dues à un courant électrique dirigé des muscles aux nerfs dans la grenouille.

Je crois inutile de rappeler ici les observations que j'ai faites l'année dernière sur ce phénomène, et que j'ai eu le bonheur de répéter avec M. Becquerel et d'autres physiciens de Paris. Elles se trouvent imprimées à la suite de mon travail sur la torpille. — Je partagerai ce mémoire-ci en différentes sections.

Première section. — *Des diverses parties du corps de la grenouille qui développent le courant électrique, et des propriétés de ce courant.*

Je commencerai par décrire la méthode que j'ai employée pour appliquer le galvanomètre à la grenouille.

Pour me mettre à l'abri des courans qui pourraient être développés par les lames de platine, j'opère de la manière suivante. Je prends quatre capsules de porcelaine, que je remplis d'eau légèrement salée ; je plonge dans les capsules extrêmes les lames de platine liées à un galvanomètre de 2500 tours de M. Gourjon, et je réunis ces deux capsules aux deux moyennes, par de grosses mèches de coton bien mouillées ; enfin, je plonge dans les deux capsules moyennes la grenouille préparée ou vivante. Pour la préparer vivante, il faut, comme je l'ai indiqué dans le mémoire cité, enlever la peau des jambes, couper longitudinalement celle des flancs, et retirer avec des pinces en verre les nerfs cruraux. — Je passe à l'exposition des recherches que j'ai faites ensuite. Il n'est pas nécessaire, pour obtenir le courant de la grenouille au galvanomètre, que les deux parties de son corps plongées dans les capsules soient uniquement les nerfs et les muscles ou tendons de la jambe. Ainsi, sans couper la grenouille comme on fait pour la préparer, on peut se borner à lui enlever la peau tout entière, et à plonger les jambes dans une capsule, la tête et le dos dans l'autre ; on voit alors s'établir un courant aussi intense que le courant obtenu avec les nerfs et les muscles, et toujours il est dirigé des pieds à la tête. Ce courant se fait reconnaître encore aux contractions de la grenouille même, quand on replie la jambe sur le dos, sur les yeux, sur la moelle épinière. Il s'obtient de même en enlevant tout-à-fait les nerfs cruraux, et même la partie de ces nerfs qui est cachée dans les muscles de la cuisse, en plongeant d'un côté la jambe, de l'autre les muscles de la cuisse tout préparés. La déviation de l'aiguille du

galvanomètre est aussi forte qu'avant, et toujours dans la même direction. Il n'est pas non plus nécessaire de toucher la partie tendineuse de la jambe : on peut très bien l'enlever, toucher avec les nerfs les muscles de la jambe ainsi séparée du tendon, et les contractions et les signes au galvanomètre ont tout également lieu. Les muscles de la cuisse peuvent aussi produire des contractions et des courans très sensibles au galvanomètre. L'observation du baron de Humboldt est très juste, relativement à la partie extérieure des muscles de la cuisse; mais une fois séparés et déchirés, si on les touche avec les nerfs, les contractions et les déviations du galvanomètre apparaissent tout de suite, et toujours dans la même direction.

Passons maintenant aux propriétés du courant de la grenouille. Les contractions n'arrivent en général, comme on l'a déjà observé, qu'au contact des nerfs et des muscles. Il y a pourtant des individus très vivaces qui se contractent encore quand le contact est détruit. J'insisterai sur une expérience qui peut jeter quelque jour sur la cause et la marche de ce courant. Qu'on prépare une grenouille à la manière de Galvani, et qu'on coupe l'os qui réunit les deux cuisses, tout en laissant les deux nerfs cruraux attachés à un morceau de moelle épinière. On a alors les deux membres détachés, et l'on peut à volonté porter la jambe en contact avec son nerf ou avec celui de l'autre jambe. Il importe beaucoup de noter le fait qu'on va observer. D'abord si le nerf touché est celui de la jambe qui le touche, les contractions sont très fortes au contact; mais très rarement on en obtient lorsque le contact est détruit, et si l'on en obtient dans ce

cas, ces contractions ne persistent que pendant très peu de temps. Si le nerf touché est, au contraire, celui de l'autre jambe, les choses se passent différemment. Quand le contact s'opère, c'est la jambe du nerf touché qui se contracte ; l'autre reste tranquille. Ces contractions sont plus faibles que dans le premier cas. Quand on détruit le contact, la jambe dont le nerf a été touché reste tranquille, et la contraction a lieu au contraire dans la jambe qui a touché. Il faut, à ce propos, que j'ajoute une observation qui n'est pas moins importante. — Tous les individus qui présentent ce phénomène, présentent aussi constamment la contraction lorsqu'un courant électrique ordinaire est introduit *directement*, et la contraction, quand ce même courant, marchant *inversement*, cesse de passer. Il est donc juste de conclure que, lorsqu'on touche avec une jambe de la grenouille le nerf de l'autre jambe, le courant circule directement dans le nerf touché, et inversement dans les muscles et dans le nerf de la jambe qui touche. Dans le cas des contractions qu'on produit en repliant la jambe sur son nerf, la contraction doit être bien plus forte, vu la moindre longueur du trajet; et si le courant est inverse dans une partie du nerf, il est direct dans la partie d'où il passe au muscle. Du reste, cette marche inverse d'une grande partie du courant de la grenouille est peut-être la cause du peu de durée des contractions qu'il produit, tandis que les signes au galvanomètre se prolongent, comme nous le verrons, pendant un temps bien plus long.

On peut encore observer au galvanomètre le courant de la grenouille, tout en détruisant la communication naturelle du nerf avec la jambe. Je coupe l'articulation

qui réunit la jambe à la cuisse, je plonge dans une capsule la jambe, dans l'autre la cuisse avec son nerf, et c'est en réunissant, par une mèche de coton mouillée ou directement, les surfaces du membre coupé, que j'obtiens au galvanomètre une déviation très sensible et toujours dirigée dans le même sens. Le courant de la grenouille ne devient sensible qu'à un galvanomètre d'un grand nombre de tours. J'ai fait traverser à ce courant une couche d'eau salée longue d'un décimètre, sans apercevoir un affaiblissement sensible; ce courant est par conséquent capable d'une action électro-chimique. Sans donner aucune importance à ce fait en lui-même, je tiens à le faire remarquer, comme le seul qui puisse nous conduire à déterminer la marche du courant lorsqu'on replie la jambe sur son propre nerf, cas dans lequel nous fermons le circuit sans le galvanomètre. Je prends un morceau de papier joseph imbibé d'une solution d'iodure de potassium, et j'en couvre le tendon d'une jambe d'une grenouille très vivace et récemment préparée. Je replie la jambe sur le nerf, et je produis une suite de passages et par conséquent de contractions. Après quelques secondes je vois la couleur jaunâtre apparaître sur les filets nerveux. C'est donc du nerf que le courant sort pour entrer dans le muscle au point de leur contact. On peut s'assurer très aisément qu'aucune coloration n'apparaît sur le nerf d'autres grenouilles également préparées par la simple immersion dans l'iodure de potassium.

Il me reste enfin à établir si, dans les phénomènes électriques de la grenouille, il s'agit d'une décharge instantanée, ou bien d'un courant continu. Les contrac-

tions de la grenouille qui cessent aussitôt le contact établi, ne signifient rien à ce propos : tout courant continu n'excite des contractions que lorsqu'il entre dans les membres d'une grenouille, ou bien lorsqu'il cesse de les parcourir. Il fallait donc faire parler le galvanomètre : voici comment les phénomènes se passent avec cet instrument. — Lorsqu'on plonge les nerfs et les jambes d'une grenouille préparée, dans les deux capsules où se trouvent les lames de platine du galvanomètre, on a une déviation qui, dans mon instrument, parvient à 25° ou 30°. L'aiguille revient aussitôt sur elle-même, commence à osciller, et, après un certain nombre de secondes, se fixe à 3°. Cette dernière déviation est très lente à s'affaiblir, et après un quart d'heure on trouve l'aiguille à 2°. Si, alors, on ôte la grenouille et qu'on remette tout de suite à sa place une mèche de coton bien mouillée, on voit une déviation de 15° à 20° en sens contraire de la déviation produite par le courant de la grenouille. Cette déviation passée, on remet la grenouille, et la déviation reparaît comme auparavant. On peut reproduire ces phénomènes un grand nombre de fois. J'ai conservé des grenouilles pendant cinq à six heures et même pendant un jour dans de l'eau, et j'en ai toujours obtenu des déviations qui étaient, bien entendu, toujours plus faibles. Une fois donc qu'un arc conducteur quelconque est établi entre les muscles des jambes et les nerfs, ou les autres parties du corps de la grenouille que nous avons vues être propre à exciter les contractions, il circule un courant électrique continu, dirigé des jambes aux nerfs, dans l'intérieur de la grenouille, et c'est aux polarités secondaires développées sur les lames de platine du gal-

vanomètre et peut-être sur les membres de la grenouille même, qu'est dû *en grande partie* l'affaiblissement du courant.

Seconde section. — *Des causes qui modifient le courant de la grenouille.*

Nous avons vu qu'il est possible de conserver pendant un temps plus ou moins long dans les grenouilles préparées, la propriété d'exciter des contractions par le contact de certaines parties de leur corps, et de produire des déviations au galvanomètre. Ces deux ordres d'effets diffèrent grandement dans la durée : ainsi il faut un individu bien vivace pour qu'une demi-heure après avoir été préparé il donne encore des contractions par son courant; les signes au galvanomètre, au contraire, se conservent avec la même énergie durant un espace de temps cinq à six fois plus long. Si les contractions cessent, ce n'est donc pas que le courant propre manque entièrement, mais c'est un double effet de l'affaiblissement de ce courant, et surtout de l'activité de la grenouille à se contracter. Je rappelle ici un fait que j'ai découvert l'année dernière, et qu'on réussit toujours à observer : tandis que le nerf crural est devenu incapable d'exciter les contractions par son contact avec les muscles de la jambe, on trouve le nerf sciatique caché dans les muscles de la cuisse, encore propre à produire de très fortes contractions. En répétant cette observation j'ai pu m'assurer qu'une telle propriété tient à l'excitabilité du nerf, dont l'affaiblissement se propage en commençant par son origine jusqu'à ses ramifications. Ritter avait déjà aperçu

cette loi en employant l'électricité voltaïque. —Lorsque les contractions ont disparu, il est possible de les rétablir en touchant le muscle avec certaines substances. Celles que j'ai reconnues comme les plus convenables sont une solution de potasse et une solution d'acide hydrochlorique. Toutes les fois qu'on a une grenouille qui, bien que fraîchement préparée, ne donne pas de contractions par le contact du nerf et du muscle, ou qui commence à s'affaiblir, ou qui a perdu cette propriété par l'effet de moyens artificiels que nous exposerons tout à l'heure, il suffit de passer sur la jambe un pinceau mouillé dans une des deux solutions assez concentrées, pour voir tout de suite des contractions très fortes au contact. L'application de ces mêmes substances sur le nerf n'est pas constamment suivie de la reproduction des contractions. La déviation du galvanomètre nous marque dans ces cas un courant qui est toujours dirigé des pieds à la tête, quelle que soit la solution employée, l'alcaline ou l'acide. J'insiste sur cette dernière considération pour ôter aussitôt toute idée que ce soit à une action électrochimique que ce courant est dû.

Une autre cause qui modifie grandement le courant propre de la grenouille, c'est son état tétanique. Il arrive très souvent avec des individus vivaces, qu'en les préparant rapidement on les voit étendre leurs jambes et les roidir de telle sorte qu'il devient impossible de les plier; on peut aussi, avec une solution de strychnine ou de l'extrait de noix vomique, déterminer en peu de secondes la convulsion tétanique. L'influence du tétanos est telle, que le courant propre manque toujours lorsque la grenouille en est attaquée. Nous n'avons plus de

contractions, ni de signes au galvanomètre. Si l'animal a été tué par le poison, on ne réussit plus à en obtenir; mais si, au contraire, le tétanos a été produit par l'irritation qu'on a donnée à la grenouille en la préparant, une fois que les convulsions sont passées, les signes du courant propre apparaissent encore.

L'effet de l'application du froid sur la grenouille est encore remarquable. J'avais déjà observé qu'une grenouille vivante refroidie perd la faculté de se contracter par son courant propre, et qu'elle la reprend lorsqu'on la réchauffe, pourvu qu'on ne l'ait pas refroidie trop long-temps. J'ai repris l'étude de ce phénomène, et je me suis assuré que toutes les fois qu'on fait perdre à une grenouille la faculté de se contracter par son courant, en la tenant dans la glace pendant quelques minutes, elle perd aussi la faculté de donner la déviation au galvanomètre. Ce n'est donc pas l'activité nerveuse qui manque, c'est vraiment le courant; et en effet, qu'on passe de l'acide hydrochlorique ou de la potasse sur la jambe, et si la grenouille est encore froide, on la verra fortement se contracter.

Je rappellerai encore l'influence déjà observée de la ligature du nerf, et j'ajouterai qu'en plongeant dans une capsule la partie du nerf supérieure à la ligature, celle devenue incapable de déterminer la contraction, on trouve les signes au galvanomètre presque entièrement disparus. Comme il est impossible de plonger le nerf sans introduire en même temps ou de la moelle épinière, ou des muscles, on voit qu'on ne peut pas réussir à faire disparaître entièrement le courant.

Enfin, j'achèverai l'exposition de ces recherches sur

le courant de la grenouille, en faisant remarquer que les contractions obtenues sur l'animal vivant sont toujours plus faibles que lorsque l'animal a été préparé ; que, quoique l'animal soit bien vivant, elles disparaissent en très peu de temps pour reparaître ensuite, lorsqu'on vient à les exciter dans la moelle épinière. J'ai vu aussi, bien souvent, des grenouilles devenues incapables de se contracter par l'action de leur courant propre, reprendre cette activité quand on avait coupé ou effilé leur moelle épinière.

Troisième section. — *De la cause du courant de la grenouille.*

Les explications qu'on a données de cette production d'un courant électrique dans le corps de la grenouille, peuvent se réduire à deux. Dans l'une, ces courans ont une origine thermo-électrique, c'est-à-dire, sont dus à l'inégale température du muscle et du nerf; inégalité produite, suivant cette hypothèse, par la différence de l'évaporation de ces deux parties de l'animal. Quiconque a parcouru avec un peu d'attention les recherches contenues dans ce mémoire, s'apercevra bien aisément qu'il est impossible de donner du courant de la grenouille une explication plus contraire aux faits. Un courant qui n'est sensible qu'à un galvanomètre d'un circuit extrêmement long, qui traverse sans perte des couches liquides, longues d'un décimètre, qu'on obtient en faisant toucher muscle et muscle, qui se produit enfin en tenant les membres plongés dans l'eau, n'est certainement pas un courant thermo-électrique. — Dans l'autre hypothèse,

on admet que c'est à une action électro-chimique que ce courant est dû, en recourant, comme l'a fait M. Donné, à des alcalis et à des acides qu'on suppose fixés sur les différens organes, et agissant chimiquement à travers les tissus intermédiaires, tout-à-fait comme la potasse et l'acide nitrique dans la jolie pile de M. Becquerel. Cette hypothèse, tout insoutenable qu'elle est d'après nos recherches, mérite pourtant un examen plus approfondi que l'autre. La première difficulté qui se présente est celle de la direction du courant de la grenouille. On a beau faire passer sur les nerfs, sur les muscles, sur toute la grenouille découverte, les papiers réactifs, on ne trouve nulle part les plus petites traces d'acide ou d'alcali libre. Il faut encore ajouter que, le courant allant du muscle au nerf dans la grenouille, on devrait supposer le muscle chargé d'alcali, et le nerf d'acide, ce qui est tout-à-fait contraire à leur composition chimique. Comme le courant s'obtient entre les muscles de la jambe et ceux du dos, il faudrait encore supposer dans la même substance organique, d'une part de l'alcali, de l'autre de l'acide. Enfin, comment expliquer dans cette hypothèse l'action du tétanos, du froid, de la ligature, de la potasse et de l'acide hydrochlorique indifféremment? — Il faut avouer franchement que nous ignorons tout-à-fait la cause de ce courant, et tout ce que nous pouvons faire, guidés par l'analogie, c'est de rapprocher la cause inconnue qui produit l'électricité dans la torpille, de celle qui la développe dans la grenouille. Dans la torpille, nous avons un organe destiné à condenser cette électricité, à la transformer en une décharge électrique puissante. Dans la grenouille, nous avons un degré excessif d'ex-

citabilité, et le plus faible courant électrique détermine chez elle des contractions. Ce n'est pas pourtant qu'il n'y ait que dans ces deux animaux des traces de courant électrique. J'ai fait plusieurs essais sur d'autres animaux récemment tués : le courant électrique s'est montré dans tous et dirigé dans le même sens. Dans des recherches qui suivront celles-ci, je tâcherai d'approfondir ce sujet ; je me borne maintenant à faire remarquer que nous avons là un fait général des corps organisés.

Nous touchons ainsi de près à une découverte capitale dans la physique animale ; mais il est bon de le proclamer d'avance : nous avons deux grands écueils à éviter. Les courans électriques des animaux doivent, aussi bien que les courans électriques ordinaires, exister à circuit complet. Sans cela, nous ne concevons pas de courant électrique. Il nous faut donc deux systèmes d'organes, deux ordres séparés de filets nerveux, les uns chargés de conduire les courans du centre aux extrémités, les autres de les ramener. J'avoue que la fonction distincte des deux faisceaux nerveux de la moelle épinière, la propagation de la sensation et de la contraction de chaque côté de la ligature d'un nerf, la loi remarquable de Lehot et de Marianini, nous font entrevoir, mais d'une manière obscure, la possibilité d'une telle solution. L'autre écueil, c'est de concevoir comment un courant peut parcourir un nerf, ou toute autre substance organisée d'un égal degré de conductibilité électrique, en y restant renfermé, et sans se dissiper dans tous les points du corps.

Réclamation contre la manière inexacte avec laquelle MM. Despretz et Péclet ont rapporté les expériences de MM. Forbes et Melloni sur la Polarisation de la Chaleur ;

Par M. Melloni.

L'auteur d'un traité élémentaire est libre de choisir dans les annales de la science les résultats qui lui paraissent les plus importans ; il peut passer sous silence les noms des inventeurs, et disposer les faits qu'il a recueillis dans l'ordre qui lui semble le plus convenable, tant pour la déduction logique, que pour la facilité de l'instruction de ses lecteurs ; mais quand l'espace lui manque pour donner les développemens nécessaires à l'intelligence d'un sujet quelconque, je crois qu'il devrait se borner à renvoyer purement et simplement aux mémoires spéciaux écrits sur cette matière : en tout cas, si l'auteur trouve utile de faire connaître les conclusions de ces mémoires, il faut qu'il les rapporte textuellement, car en se permettant de les interpréter à sa guise, il s'impose l'obligation de discuter, ce qui n'est guère possible dans les conditions où nous le supposons.

Dans la cinquième édition de son Cours de physique, M. Despretz n'entre en aucun détail sur les expériences de polarisation calorifique qui ont été faites dernièrement par M. Forbes et par moi ; il les cite cependant, mais en présentant les miennes comme une simple confirmation de celles de M. Forbes (1). Il est extrêmement

(1) Despretz ; Traité élémentaire de Physique, 4e édit., Paris, 1836, p. 801.

probable que M. Despretz n'a pas eu le temps de lire le mémoire de M. Forbes et mes communications à l'Académie des sciences, imprimées bien avant l'époque où son ouvrage fut publié ; autrement, au premier coup d'œil jeté sur ces travaux, il se serait aperçu que, d'après mes expériences, *toutes les espèces de rayons calorifiques se polarisent également en traversant une pile de lames parallèles, placées sous une inclinaison déterminée* (1), tandis que M. Forbes suppose de telles différences, que *la polarisation produite dans les mêmes circonstances changerait de six à sept fois sa propre valeur avec la qualité de la chaleur employée* (2). Plus tard M. Forbes a réduit considérablement l'étendue de ces variations, mais elles iraient encore d'après lui du simple au double (3). Je soutiens au contraire l'égalité sensible des indices, et il me semble l'avoir démontrée dans mon dernier mémoire d'une manière qui ne peut laisser le moindre doute (4).

Ainsi, sous le rapport de la polarisation par réfraction, les résultats de M. Forbes et les miens, loin d'être d'accord, *sont en opposition*. Je ne parle point de plusieurs faits de polarisation calorifique, tant par réfraction que par réflexion qui m'appartiennent exclusivement, car ils n'ont été connus du public que quelque temps après l'impression du Traité dont il s'agit, et j'aborde un sujet d'où la méprise de M. Despretz a peut-être tiré son origine.

En disant que mes expériences de polarisation ont con-

(1) Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. II, 1er semestre, p. 95, 140.

(2) Trans. of the R. S. of Edinb., vol. XIII, p. 152.

(3) Ibidem. Partie II; Researches on heat by J. D. Forbes; 2 series, p. 14.

(4) Ann. de Chim. et de Phys., t. LXV, p. 39 et suivantes.

firmé celles de M. Forbes, M. Despretz aurait-il voulu faire allusion à la polarisation calorifique produite au moyen des tourmalines? Un simple exposé historique suffira, j'espère, pour convaincre les physiciens que les expressions de M. Despretz ne sauraient convenir non plus aux travaux que j'ai entrepris sur ce genre de phénomènes.

En effet, dans mon second mémoire sur la transmission, je n'avais aperçu aucun signe apparent de polarisation calorifique sur plusieurs couples de tourmalines (1). M. Forbes trouva de son côté que les tourmalines qu'il avait employées donnaient quelques centièmes de polarisation; il fit remarquer *la différence* entre ses résultats et les miens, sans pousser plus loin ses recherches (2). Je repris alors ce sujet d'une manière spéciale, et je reconnus que la propriété polarisante des plaques de tourmaline dépendait de leur propre composition et de la nature du rayonnement calorifique : elle est sensiblement nulle pour un couple de plaques d'un vert foncé bleuâtre, exposé au rayonnement d'une lampe d'Argant, et arrive à 22 centièmes environ de la chaleur transmise pour certaines plaques jaunâtres ou violacées soumises aux rayons d'une lampe sans verre (3).

Il va sans dire que dans nos recherches nous n'avions employé, M. Forbes et moi, que des tourmalines qui polarisent sensiblement toute la lumière transmise.

Mais pourquoi les lames de tourmaline polarisant totalement les rayons lumineux ne donnent-elles qu'un cinquième environ de polarisation en agissant sur les

(1) Ann. de Chim. et de Phys., t. LV, p. 373 et suivantes.
(2) Trans. of the R. S. of Ediub., vol. XIII, part. 1re, p. 145.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., t. LXI, p. 390.

rayons calorifiques? pourquoi dans certains cas n'en donnent-elles aucune trace? Voilà la question vitale qui était restée intacte après ces expériences, et que je crois avoir complétement résolue dans la première partie de mon dernier mémoire, en reproduisant sur un seul système de tourmalines tous les degrés possibles de polarisation par un simple changement dans la nature des rayons incidens, et en montrant que toutes les variations observées pouvaient s'expliquer par une absorption plus ou moins prononcée de l'un des deux pinceaux dans lesquels la chaleur se divise lorsqu'elle pénètre les plaques de tourmaline (1).

Les conseils officieux de quelques personnes que j'estime beaucoup, m'empêchèrent de publier cette réclamation à l'époque où parut le livre de M. Despretz : j'eus peut-être tort de céder aux considérations qui me furent alors soumises, car rien n'est plus contagieux que ces espèces de jugemens portés par les auteurs des Cours élémentaires. En lisant leurs ouvrages, nous sommes enclins à croire que tout y a été scrupuleusement considéré et vérifié avec le plus grand soin. L'inertie si naturelle à la nature humaine nous invite à nous servir d'un travail tout fait. On se persuade insensiblement que la lecture des mémoires originaux est inutile, on adopte des opinions souvent erronées, et on finit par contribuer soi-même à les propager avec la meilleure foi du monde dans leur rectitude.

C'est à de semblables motifs que je dois sans doute attribuer la rédaction d'un article ajouté par M. Péclet à la dernière édition de son *Traité de Physique*, où

(1) Ann. de Chim. et de Phys., t. LXI, p. 393, 407 et suiv.

mes expériences de polarisation sont caractérisées avec la même phrase que M. Despretz avait employée quelques mois auparavant (1). Cet article porte en outre que j'avais d'abord révoqué en doute, avec Nobili et M. Powell, les anciens résultats obtenus par M. Bérard sur la polarisation calorifique produite en vertu des forces de réflexion (2). Ici il y a, selon toute probabilité, confusion de noms. MM. Powell et Lloyd répétèrent séparément et sans aucun succès l'expérience de Bérard en Angleterre. Nobili fit aussi, à Florence, quelques tentatives inutiles pour polariser la chaleur par réflexion. Quant à moi, je me suis borné à constater, dans mon second mémoire sur le calorique rayonnant, l'égalité de transmission que m'avaient fournie quelques couples de tourmalines dans toutes les directions relatives de leurs axes de cristallisation; mais loin de tirer de ce fait isolé aucune conséquence contre le sujet en question, je m'empressai d'ajouter en note l'observation suivante : « Ce résultat semble en contradiction avec les expé- « riences de M. Bérard sur la polarisation de la chaleur « par réflexion ; mais dans l'ignorance où nous sommes « sur la nature des rapports existans entre le calorique « et la lumière, rien ne prouve que s'il n'y a pas de « chaleur polarisée par la transmission des tourmalines, « il ne doive pas y en avoir non plus dans la réflexion à « la surface du verre.... » (Ann. de Chimie et de Phys., t. LV, p. 375.)

Paris, ce 21 décembre 1837.

---

(1) Péclet; Traité élém. de Phys., 3e édit.; Paris, 1838, p. 472 (publié en décembre 1837).

(2) Ibidem.

OBSERVATIONS METEOROLOGIQUES — MAI 1838.

Jours.	9 heures du matin.			Midi.			3 heures du soir.			9 heures du soir.			Thermomètre.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	752,54	+10,0		751,40	+16,2		751,96	+16,0		753,21	+12,4		+16,4	+ 8,1	Quelques éclaircies.	S. S. O.
2	754,55	+17,5		753,17	+21,4		751,84	+24,1		751,79	+17,6		+24,5	+10,1	Halo solaire.	S. E.
3	755,86	+18,3		755,93	+18,7		755,78	+19,4		755,71	+14,2		+21,0	+10,6	Couvert.	O. S. O.
4	755,57	+17,5		752,55	+22,7		751,47	+25,2		751,91	+21,7		+27,5	+11,4	Serein.	E.
5	754,89	+20,0		755,54	+22,4		755,55	+22,8		756,85	+18,6		+24,7	+14,0	Très vaporeux.	O.
6	758,82	+16,5		758,45	+20,5		757,65	+25,6		758,95	+14,4		+24,0	+13,4	Quelques vapeurs.	N. N. O.
7	759,95	+13,2		759,21	+19,6		758,26	+25,0		759,62	+18,1		+25,1	+ 9,0	Serein.	N. O.
8	759,74	+20,5		759,40	+24,2		758,48	+26,3		757,95	+22,0		+26,9	+13,5	Serein.	E. N. E.
9	757,05	+21,7		756,28	+24,8		754,97	+26,2		755,26	+20,5		+27,5	+15,1	Beau.	E. S. E.
10	759,19	+12,2		759,78	+14,2		759,81	+14,8		762,13	+ 9,5		+13,5	+ 8,5	Beau.	N. N. E.
11	764,92	+ 8,6		761,50	+12,3		760,06	+14,5		760,56	+11,1		+13,0	+ 4,0	Serein.	E. N. E.
12	758,87	+ 9,4		758,50	+12,2		755,85	+14,6		754,16	+12,0		+15,5	+ 4,4	Serein.	N. E.
13	748,89	+13,4		747,20	+17,7		745,59	+19,1		745,62	+12,7		+20,2	+ 5,9	Serein.	O. S. O.
14	746,22	+ 9,4		745,76	+12,5		744,95	+13,5		745,52	+ 9,8		+13,8	+ 6,6	Très nuageux.	N. N. E.
15	747,16	+ 8,6		746,94	+11,5		747,06	+12,0		747,97	+ 9,6		+12,4	+ 4,9	Très nuageux.	N. E.
16	750,41	+ 9,2		750,49	+11,9		750,44	+13,0		751,08	+10,7		+14,9	+ 5,3	Nuageux.	N. N. E.
17	748,58	+ 8,2		747,80	+10,6		746,85	+12,5		747,07	+ 7,8		+12,5	+ 7,5	Couvert.	N. N. E.
18	748,62	+ 9,0		749,77	+10,8		750,99	+11,9		753,06	+ 8,5		+11,9	+ 5,4	Couvert.	N. N. O.
19	756,29	+11,5		755,31	+14,2		754,22	+14,7		755,44	+ 9,8		+16,1	+ 5,2	Serein.	S.
20	749,29	+13,6		747,68	+17,7		747,12	+14,1		747,27	+10,9		+18,2	+ 8,1	Très nuageux.	S.
21	747,99	+13,9		747,65	+14,6		746,95	+15,0		747,87	+12,1		+16,6	+ 9,3	Pluie.	S. S. O.
22	748,65	+14,9		747,95	+14,9		747,54	+16,4		750,99	+10,4		+17,2	+ 8,8	Pluie.	S.
23	755,31	+13,5		755,14	+13,5		754,59	+16,6		755,21	+11,5		+17,8	+ 6,9	Couvert.	O.
24	754,55	+14,0		754,40	+12,5		753,86	+14,0		754,05	+10,6		+14,5	+ 7,7	Couvert.	S. S. O.
25	755,95	+12,4		755,34	+14,9		742,90	+16,8		752,44	+12,6		+17,7	+ 5,6	Pluie abondante.	E. N. E.
26	756,25	+12,7		756,02	+17,5		755,14	+18,5		754,20	+16,4		+19,2	+ 8,0	Nuageux.	S. E.

Nouvelles Recherches sur la Composition des Alcalis organiques ;

Par M. V. Regnault,
Ingénieur des Mines.

Les alcalis organiques ont été examinés par plusieurs chimistes distingués, et leur composition a été principalement étudiée dans ces derniers temps par MM. Pelletier, Dumas et Liebig. M. Liebig est arrivé à ce résultat remarquable, que toutes les bases organiques renferment dans 1 atome de base 2 atomes d'azote, et que leur capacité de saturation est par conséquent la même que si l'azote y existait à l'état d'ammoniaque en combinaison avec une substance ne neutralisant en rien sa puissance basique. Cette loi, qui règle la composition des bases végétales, avait été établie par un grand nombre d'analyses, et elle a été généralement admise par tous les chimistes.

Cependant, si l'on examine avec attention la série des sels que ces bases forment avec les acides, on ne tarde pas à apercevoir des anomalies assez singulières. Ainsi, par exemple, les sulfates de quinine et de cinchonine, obtenus en saturant ces bases avec l'acide sulfurique étendu, seraient des sous-sels aussi bien que les sels que l'on obtient en les dissolvant dans les acides chlorique et iodique. Les hydriodates de strychnine et de brucine, obtenus en dissolvant ces bases dans un excès d'acide hydriodique, ou préparés par double décomposition, se-

raient, d'après les analyses de M. Pelletier, des sels sesquibasiques. Les hydrochlorates de quinine et de cinchonine, obtenus en dissolvant ces bases dans un excès d'acide hydrochlorique et faisant cristalliser, seraient des sels bibasiques.

Ces anomalies m'ont paru assez remarquables pour me déterminer à entreprendre de nouvelles recherches sur la composition des alcalis végétaux. Dans le cas où ces anomalies se seraient constatées, il ne me paraissait pas impossible que, soumises à une étude plus approfondie, elles ne puissent conduire à quelque notion précise sur le mode de composition intime de cette classe intéressante de substances.

Je diviserai ce mémoire en deux parties.

Dans la première partie, je m'occuperai de la composition des principales bases végétales.

Dans la seconde partie, je rechercherai l'eau contenue dans les sels que ces bases forment avec les oxacides, et j'examinerai si, à la manière des bases oxidées du règne minéral, les alcalis organiques peuvent se combiner avec les oxacides et former des sels anhydres, ou bien si, à la manière de l'ammoniaque, elles ont besoin pour cela de la présence de l'eau, et si elles forment des sels qui, desséchés, retiennent toujours un atome d'eau nécessaire à leur constitution.

PREMIÈRE PARTIE.

Analyses des bases végétales.

Quinine.

On donne à la quinine la composition suivante :

24 at.	hydrogène...	149,7	7,25
20	carbone.....	1528,8	74,39
2	azote.....	177,0	8,62
2	oxigène.....	200,0	9,74
		2055,5	100,00

Mais les analyses de M. Liebig ne s'accordent pas bien avec cette formule. En effet, ce chimiste a trouvé :

	I.	II.	III.
Hydrogène.....	7,72	7,50	7,50
Carbone.....	75,32	75,44	75,78
Azote.....	»	»	»

En saturant la quinine par de l'acide hydrochlorique gazeux, M. Liebig a trouvé pour son poids atomique le nombre 1900. L'analyse du sulfate de quinine lui a donné le nombre 4300. Mais M. Liebig regarde ce sel comme étant un sulfate bibasique : ce qui ramène le poids atomique de la quinine à 2150.

La quinine sur laquelle j'ai opéré avait été préparée au moyen du sulfate de quinine purifié par plusieurs cristallisations.

I. 0,965 de quinine séchée à l'air ont été chauffés jusqu'à fusion ; ils ont perdu 0,137 d'eau. Pour 100, 14,19.

II. 1,375 de quinine, exposés pendant huit jours dans l'air sec, ont perdu ensuite par la dessication 0,185 d'eau. Pour 100, 13,46.

I. 0,308 ont donné 0,208 d'eau, et 0,825 d'acide carbonique.

II. 0,2917 ont donné 0,201 d'eau, et 0,784 d'acide carbonique.

0,320 ont donné 22 1/4 cc. de gaz azote à 8°, et sous la pression de 0,766.

De ces analyses, on déduit la composition suivante :

	I.	II.
Hydrogène.....	7,50	7,65
Carbone.....	74,06	74,32
Azote.....	8,55	»
Oxigène.....	8,91	»
	1000,0	

Pour déterminer la capacité de saturation de la quinine, j'ai suivi d'abord le procédé de M. Liebig, qui consiste à saturer un poids connu de la base par du gaz acide hydrochlorique, et à déterminer l'augmentation de poids ; mais je n'ai pu parvenir par ce moyen à obtenir des nombres constans. La quinine absorbe une quantité très considérable d'acide, et en maintenant ensuite la matière dans un courant d'air sec à une température successivement croissante, on lui enlève continuellement de l'acide, et l'on est obligé de porter la température très haut pour que les pertes ne soient plus sensibles.

0,751 quinine sèche, saturée par du gaz acide hydro-

chlorique, exposée ensuite à une température successivement croissante jusqu'à 145°, et maintenue pendant une heure à cette température, avait retenu 0,145 d'acide hydrochlorique. En regardant cette combinaison comme le sel neutre et déduisant le poids atomique de la base, on trouve le nombre 2357.

On a fait passer de nouveau du gaz acide hydrochlorique, puis on a maintenu la température à 160°. L'acide retenu pesait 0,141, ce qui donnerait pour l'équivalent de la base le nombre 2424. A quelques degrés au dessus, la matière a bruni. Reprise par l'eau, elle a donné une dissolution fortement acide qui, par l'évaporation, a donné une masse gommeuse sans apparence de cristallisation. Il m'a paru fort peu probable que cette matière fût le sel neutre.

Désespérant de pouvoir obtenir par ce moyen le véritable équivalent de la quinine, j'ai eu recours à l'analyse de l'hydrochlorate de quinine cristallisé, préparé par voie humide. On obtient facilement ce sel en dissolvant à chaud de la quinine dans un léger excès d'acide hydrochlorique faible. Par le refroidissement, la liqueur laisse déposer le sel en longues fibres soyeuses.

1,107 d'hydrochlorate cristallisé ont été maintenus à une température de 140°, au milieu d'un courant d'air sec, jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de diminution de poids : ils ont ainsi perdu 0,078 d'eau. Par 100, 7,05.

La matière s'est fondue sans se colorer.

I. 1,029 d'hydrochlorate sec ont donné 0,385 de chlorure d'argent fondu.

D'où acide hydrochlorique = 0,0977. Ce qui donne le poids atomique = 4338.

II. 0,801 d'hydrochlorate sec ont donné 0,303 chlorure d'argent, correspondant à acide hydrochlorique 0,07686. D'où l'on tire le poids atomique 4287.

I. 0,393 d'hydrochlorate sec ont donné 0,253 d'eau et 0,946 d'acide carbonique.

II. 0,399 ont donné 0,255 d'eau et 0,963 d'acide carbonique.

0,504 ont donné 34 cc. de gaz azote à la température de 12° et sous la pression de 0^m,757.

On déduit de là :

	I.	II.
Hydrogène.....	7,15	7,10
Carbone.....	66,56	66,73
Azote.....	8,02	8,02
Oxigène.....	8,46	8,22
Chlore.....	9,23	9,33
	100,00	100,00

Ces nombres conduisent à la formule :

50 at.	hydrogène.....	312,5	6,84
40	carbone.....	3057,6	66,96
4	azote.....	354,0	7,75
4	oxigène.....	400,0	8,76
2	chlore.....	442,6	9,69
1 at.	hydrochlorate sec.....	4566,7	100,00
3 at.	d'eau.....	337,5	6,89
1 at.	hydrochlorique cristall.	4904,2	

Et la composition de la quinine serait alors :

48 at.	hydrogène.....	299,5	7,30
40	carbone.....	3057,6	74,37
4	azote.....	354,0	8,60
4	oxigène.....	400,0	9,75
1 at.	quinine sèche.....	4111,1	100,00
6 at.	eau.....	675,0	14,10
1 at.	quinine hydratée...	4786,1	

Cette composition théorique s'accorde avec celle que nous avons trouvée par l'analyse directe.

Si l'on dissout la quinine dans un grand excès d'acide hydrochlorique, on obtient par l'évaporation un sel qui renferme deux fois plus d'acide hydrochlorique que le précédent; mais en le redissolvant dans l'eau, la plus grande partie du sel cristallise à l'état d'hydrochlorate neutre. La même chose a lieu avec l'acide hydriodique. Le bihydriodate de quinine cristallise sous la forme de grandes lames d'un beau jaune; il a une réaction très fortement acide. Ce sel convient très bien pour déterminer l'équivalent de la quinine.

1,157 bihydriodate cristallisé ont perdu 0,085 d'eau; pour cent, 7,35.

I. 0,399 bihydriodate sec ont donné 0,168 d'eau et 0,597 d'acide carbonique.

II. 0,3985 ont donné 0,167 d'eau et 0,603 d'acide carbonique.

0,763 ont donné 0,612 d'iodure d'argent; on déduit de là pour l'équivalent de la quinine le nombre 4124.

	I.	II.
Hydrogène	4,69	4,66
Carbone	41,36	41,82

La formule donne :

52 at.	hydrogène....	324,5	4,45
40	carbone.....	3057,7	41,92
4	azote	354,0	»
4	oxigène. . . .	400,0	»
4	iode.	3156,6	»
		7292,7	
	5 at. d'eau	562,5	7,16
1 at.	bihydriodate cristallisé	7855,2	

Cinchonine.

La composition théorique admise pour la cinchonine est la suivante, d'après les analyses de M. Liebig :

22 at.	hydrogène.....	137,3	7,06
20	carbone.....	1528,8	78,67
2	azote.....	177,0	9,11
1	oxigène.....	100,0	5,16
		1943,1	100,00

En saturant un poids connu de cinchonine par de l'acide hydrochlorique gazeux, M. Liebig a trouvé pour le poids atomique de cette base le nombre 2005,1.

La cinchonine que j'ai analysée était parfaitement blanche et régulièrement cristallisée en prismes rhomboïdaux avec biseau reposant sur les faces du prisme.

Elle n'a pas perdu d'eau à la dessiccation : ainsi cette base est anhydre.

I. 0,336 ont donné 0,234 d'eau et 0,947 d'acide carbonique.

II. 0,3397 ont donné 0,236 d'eau et 0,961 d'acide carbonique.

I. 0,475 ont donné 37,0 cc. de gaz azote à la température de 11° et sous la pression de 0^m,756.

II. 0,522 ont donné 43,1 cc. gaz azote à 13°,5 et sous la pression de 0^m,752.

III. 0,325 ont donné 0,223 d'eau et 0,914 d'acide carbonique.

On déduit de là :

	I.	II.	III.
Hydrogène	7,73	7,71	7,62
Carbone	77,93	78,22	77,76
Azote.....	9,28	9,68	»
Oxigène.....	5,06	4,39	»
	100,00	100,00	

0,885 de cinchonine ont été saturés par du gaz acide hydrochlorique et maintenus ensuite à une température successivement croissante, au milieu d'un courant d'air sec jusqu'à ce qu'il n'y eût plus diminution de poids. La température a été ainsi portée jusqu'à 165°. La base avait retenu 0,200 d'acide hydrochlorique. Si l'on admet que ce composé soit le sel neutre, on trouve pour le poids atomique de la cinchonine le nombre 2013,8, qui s'accorde complétement avec celui trouvé par M. Liebig. Mais en reprenant la matière par l'eau, on a obtenu une dissolution brune, excessivement acide, qui a refusé de

cristalliser, et qui, par l'évaporation, s'est prise en une masse gommeuse.

Il m'a paru fort peu probable que ce composé fût l'hydrochlorate neutre; et pour déterminer l'équivalent de la cinchonine, j'ai eu recours à l'analyse d'un sel préparé par voie humide, comme je l'avais déjà fait pour la quinine. J'ai choisi pour cela l'hydriodate de cinchonine, qui est beaucoup moins soluble que l'hydrochlorate, et qui cristallise avec la plus grande facilité.

1,199 d'hydriodate de cinchonine ont été séchés à 140°. Le sel s'est fondu et a perdu 0,052 d'eau. Par 100, 4,34.

1,147 d'hydriodate sec ont donné 0,616 d'iodure d'argent : d'où acide hydriodique 0,3344. Ce qui donne à la cinchonine le poids atomique 3866; c'est-à-dire sensiblement le double de celui que l'on obtient par la saturation directe au moyen du gaz acide hydrochlorique. D'après cela, j'adopterai pour la cinchonine la formule suivante :

48 at.	hydrogène	299,5	7,66
40	carbone.....	3057,6	78,18
4	azote.....	354,0	9,05
2	oxigène.....	200,0	5,11
		3911,1	100,00

Et l'hydriodate cristallisé serait composé de :

1 at.	acide hydriodique...	1590,8	
1	cinchonine.....	3911,1	
1 at.	hydriodate sec.....	5502,»	
2 at.	d'eau.....	225,0	3,94
1 at.	d'hydriodate cristallisé...	5727,»	

Nous verrons plus loin que cette composition de la cinchonine se trouve vérifiée par l'analyse du sulfate. Elle ne diffère de celle de la quinine que par 2 at. d'oxigène.

Strychnine.

M. Liebig a trouvé pour la strychnine la composition suivante :

Hydrogène.....	6,70
Carbone.....	76,43
Azote.....	5,81
Oxigène.....	10,06
	100,00

D'où il déduit la formule :

32 at.	hydrogène.....	199,7	6,72
30	carbone.....	2293,1	77,16
2	azote.....	177,0	5,95
3	oxigène.....	300,0	10,11
		2969,8	100,00

Par la saturation avec le gaz acide hydrochlorique, il a trouvé pour le poids atomique, le nombre 3034, qui s'accorde très bien avec la composition théorique précédente.

La strychnine qui a servi à mes expériences était parfaitement blanche et très nettement cristallisée en octaèdres à base rectangle. Les angles dièdres des faces à la base sont 88° 30′ et 91° 30′.

J'ai cherché d'abord à vérifier sa capacité de saturation par la combinaison de la base sèche avec du gaz acide hydrochlorique ; mais j'ai remarqué que la strychnine, de même que les deux bases précédentes, absorbait une

quantité notable de gaz acide hydrochlorique au delà de celle qu'elle exigeait pour sa saturation, et qu'il fallait maintenir long-temps la substance à une température élevée pour lui faire abandonner cet excès d'acide.

0,675 de strychnine ont été saturés dans un courant de gaz acide hydrochlorique, puis maintenus à une température successivement croissante, jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de perte de poids. On a chauffé ainsi jusqu'à 150°. La matière avait retenu 0,072 d'acide hydrochlorique; ce qui porte le poids atomique à 4267.

L'hydrochlorate provenant de l'expérience précédente a été dissous dans une petite quantité d'eau acidulée par de l'acide hydrochlorique; on a évaporé à sec et desséché à 130°.

0,685 de cet hydrochlorate, dissous dans l'eau, ont fourni une dissolution parfaitement neutre au papier réactif, et ont donné 0,257 chlorure d'argent; d'où acide hydrochlorique 0,0652; ce qui donne le poids atomique 4326, qui s'accorde avec le précédent.

I. 0,3465 strychnine ont donné 0,214 d'eau et 0,949 d'acide carbonique.

II. 0,362 ont donné 0,218 d'eau et 0,995 d'acide carbonique. Dans cette analyse, j'ai employé du chlorate de potasse pour être sûr d'avoir une combustion complète.

III. 0,3435 ont donné 0,213 d'eau et 0,940 d'acide carbonique.

IV. 0,320 ont donné 0,197 d'eau et 0,878 d'acide carbonique.

I. 0,661 ont donné 48,0 cc. de gaz azote à la température de 15° et sous la pression de $0^m,749$.

II. 0,461 ont donné 33,0 cc. de gaz azote à la température de 14° sous la pression de $0^m,760$.

III. 0,580 ont donné 40,5 cc. de gaz azote à 13°, et sous la pression de $0^m,763$.

IV. 0,501 ont donné $36\frac{1}{4}$ cc. d'azote à 10° et $0^m,740$.

On déduit de là :

	I.	II.	III.	IV.
Hydrogène. . .	6,86	6,69	6,89	6,84
Carbone.	75,73	76,00	75,67	75,87
Azote.	8,43	8,46	8,35	8,50
Oxigène.	8,98	8,85	9,09	»
	100,00	100,00	100,00	

Ces nombres s'accordent parfaitement avec la composition théorique suivante :

44 at.	hydrogène.	274,6	6,48
42	carbone.	3210,5	75,73
4	azote.	354,0	8,35
4	oxigène.	400,0	9,44
		4239,1	100,00

Qui s'accorde également avec la capacité de saturation trouvée plus haut. Mais pour qu'il ne restât pas d'incertitude sur cette formule, j'ai analysé l'hydrochlorate et l'hydriodate de strychnine préparés en dissolvant la strychnine à chaud dans un excès d'acide hydrochlorique ou hydriodique étendu. Par le refroidissement, les liqueurs laissent déposer les sels en aiguilles prismatiques. Ces cristaux ont été lavés avec un peu d'eau froide, puis séchés à 130°.

le nombre 3485,2 : qui semble confirmer la composition précédente.

J'ai analysé deux espèces de brucine, la première A, en cristaux enchevêtrés, qui renfermait une très petite quantité de strychnine, comme je m'en suis aperçu dans le courant de mes expériences, et la seconde B, en cristaux isolés, nettement définis, et qui présentait tous les caractères d'une substance parfaitement pure.

I. 1,151 de brucine A cristallisée ont été maintenus dans un courant d'air sec à une température successivement croissante, jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de perte de poids. La température a été portée jusqu'à 130°. La matière s'est partiellement fondue. Perte 0,179. Pour cent 15,55.

II. 0,977 brucine B ont perdu dans les mêmes circonstances 0,150. Pour cent, 15,36.

I. 0,325 brucine sèche A ont donné 0,195 d'eau et 0,835 d'acide carbonique.

II. 0,313 brucine sèche A ont donné 0,194 d'eau et 0,802 d'acide carbonique.

III. 0,309 brucine B ont donné 0,184 d'eau et 0,786 d'acide carbonique.

IV. 0,324 brucine B ont donné 0,194 d'eau et 0,821 d'acide carbonique.

I. 0,472 ont donné 28 cc. de gaz azote à la température de 11°,2, sous la pression de $0^{m},753$.

II. 0,449 ont donné $26^{cc},5$ de gaz azote à la température de 13°, sous la pression de $0^{m},768$.

On déduit de là :

	I.	II.	III.	IV.
Hydrogène...	6,67	6,88	6,62	6,65
Carbone.....	70,60	70,85	70,33	70,07
Azote.....	7,05	7,09	»	»
Oxigène.....	15,68	15,18	»	»
	100,00	100,00		

Ces nombres conduisent à la composition théorique suivante :

52 at.	hydrogène.....	324,5	6,50
46	carbone.....	3516,2	70,39
4	azote.....	354,0	7,08
8	oxigène.....	800,0	16,03
		4994,7	100,00
	8 at. d'eau	900,0	15,27
1 at.	brucine cristallisée	5894,7	

Pour vérifier cette composition, j'ai cherché l'équivalent de la brucine par la saturation de la base au moyen de l'acide hydrochlorique gazeux, et ensuite par l'analyse directe de l'hydrochlorate et de l'hydriodate de brucine préparés par voie humide.

0,952 brucine, saturés par le gaz hydrochlorique et maintenus ensuite à 130°, ont absorbé 0,086 d'acide; d'où l'on déduit pour l'équivalent de la brucine le nombre 5038.

L'hydrochlorate formé a été redissous dans l'eau et précipité par le nitrate d'argent; on a obtenu 0,338 chlorure d'argent, correspondant à acide hydrochlorique 0,08574; ce qui donne l'équivalent égal à 5053. Cette seconde ex-

périence démontre que la brucine employée pour la saturation était bien anhydre.

J'ai préparé l'hydrochlorate de brucine en dissolvant à chaud de la brucine dans de l'acide hydrochlorique très étendu. Par le refroidissement, le sel s'est déposé en petites houpes cristallines.

I. 0,772 d'hydrochlorate A séché à 140° ont donné 0,249 chlorure d'argent, ce qui donne le poids atomique 5107.

II. 1,688 d'hydrochlorate B ont donné 0,552 chlorure d'argent ; d'où l'on tire le nombre 5032.

I. 0,365 d'hydrochlorate sec A ont donné 0,226 d'eau et 0,855 d'acide carbonique.

II. 0,3855 d'hydrochlorate sec A ont donné 0,234 d'eau et 0,903 d'acide carbonique.

III. 0,371 d'hydrochlorate B ont donné 0,220 d'eau et 0,864 d'acide carbonique.

0,532 ont donné 29^{cc},3 de gaz azote, à la température de 13° et sous la pression de 0^{m},760.

On déduit de là :

	I.	II.	III
Hydrogène.....	6,88	6,74	6,58
Carbone.....	64,77	64,78	64,39
Azote.....	6,54	»	»

Ces résultats s'accordent avec les nombres calculés d'après la formule précédente. En effet, cette dernière donne :

54 at.	hydrogène.....	337,0	6,19
46	carbone.....	3516,2	64,45
4	azote.....	354,0	6,49
8	oxigène.....	800,0	»
2	chlore.....	442,6	»
		5449,8	

2,995 d'hydriodate de brucine cristallisé ont perdu 0,190 d'eau; pour cent, 6,36.

1,119 d'hydriodate sec ont donné 0,490 d'iodure d'argent. On déduit de là pour l'équivalent de la brucine le nombre 5101.

0,395 ont donné 0,193 d'eau et 0,762 d'acide carbonique. D'où :

Hydrogène.....	5,42
Carbone.....	53,34

La formule donne :

54 at.	hydrogène....	337,0	5,12
46	carbone.....	3516,2	53,39
4	azote.....	354,0	»
8	oxigène.....	800,0	»
2	iode.....	1578,3	»
		6585,5	
	4 at. d'eau	450,0	6,29

Morphine.

La formule admise pour la morphine est la suivante :

36 at.	hydrogène.....	224,6	6,24
34	carbone.....	2599,0	72,20
2	azote.....	177,0	4,92
6	oxigène.....	600,0	16,66
		3600,6	100,00

Par la saturation au moyen de l'acide hydrochlorique gazeux, M. Liebig a trouvé pour le poids atomique

de la morphine le nombre 3613, qui s'accorde très bien avec la formule précédente.

I. 0,746 de morphine très blanche ont été séchés à 130°, ils ont perdu 0,049 d'eau. Pour 100, 6,57.

II. 0,941 ont perdu 0,059 d'eau. Pour cent, 6,20.

I. 0,332, morphine sèche, ont donné 0,205 d'eau et 0,875 d'acide carbonique.

II. 0,341 ont donné 0,210 d'eau et 0,893 d'acide carbonique.

III. 0,309 ont donné 0,191 d'eau et 0,812 d'acide carbonique.

0,598 ont donné 24 cc. 3/4 de gaz azote, à la température de 8° et sous la pression de $0^m,740$.

On déduit de là :

	I.	II.	III.
Hydrogène...	6,86	6,84	6,86
Carbone.....	72,87	72,41	72,66
Azote.....	5,01	5,01	»
Oxigène.....	15,26	15,74	»
	100,00	100,00	

Ces analyses conduisent à la formule :

40 at.	hydrogène....	249,6	6,74
35	carbone.....	2675,4	72,28
2	azote.....	177,0	4,80
6	oxigène.....	600,0	16,18
1 at.	morphine anhydre	3702,0	100,00
2 at.	d'eau.....	225,0	5,73
		3927,0	

Avec laquelle s'accordent au reste aussi les analyses de

M. Liebig. Ce dernier a analysé deux espèces de morphine qui lui ont donné les résultats suivans :

	Morphine de M. Wittstock. I.	Morphine de M. Wittstock. II.	Morphine de M. Merck.
Hydrogène....	6,73	6,78	6,34
Carbone	72,34	72,38	»

Le nombre équivalent de la morphine serait alors 3702 au lieu de 3600. Nous allons voir que cette formule s'accorde très bien avec l'analyse de l'hydrochlorate de morphine.

L'hydrochlorate que j'ai analysé était en fibres soyeuses très blanches.

0,998 ont perdu à 130° 0,142 d'eau. Par 100, 14,23.

La matière exposée ensuite à 160° n'a pas subi une plus grande perte de poids.

I. 0,856 d'hydrochlorate sec ont donné 0,372 de chlorure d'argent, équivalent à acide hydrochlorique 0,0944, Ce qui donne le poids atomique 3671.

II. 0,952 d'hydrochlorate sec ont donné 0,411 chlorure d'argent = acide hydrochlorique 0,1043. Ce qui donne le poids atomique 3699.

0,398 ont donné 0,230 d'eau et 0,926 d'acide carbonique.

On déduit de là :

	I.	II.
Hydrogène.....	6,42	»
Carbone.....	64,33	»
Azote.....	»	»
Oxigène.....	»	»
Chlore.....	10,72	10,65

La formule $H^{40}\ C^{35}\ Az^{2}\ O^{6}.\ H^{2}\ Cl^{2}$ donne :

42 at.	hydrogène	262,0	6,30
35	carbone	2675,4	64,36
2	azote.....	177,0	4,26
6	oxigène.....	600,0	14,44
2	chlore.....	442,6	10,64
1 at.	hydrochlorate sec	4157,0	100,00
	6 at. d'eau	675,0	13,98
1 at.	hydrochlorate cristallisé	4832,0	

J'ai cherché également l'équivalent de la morphine en saturant cette base bien sèche avec de l'acide hydrochlorique gazeux.

0,882 morphine sèche ont absorbé 0,111 d'acide hydrochlorique qu'elle a retenu à 140°.

On déduit de là l'équivalent 3616, qui s'accorde mieux avec la formule adoptée par M. Liebig.

L'hydrochlorate provenant de cette expérience a été repris par un peu d'eau distillée, évaporée, puis desséchée à 130°.

0,918 d'hydrochlorate sec ont donné 0,397 de chlorure d'argent (on a pris les plus grandes précautions pour n'en pas perdre une trace). On déduit de là, acide hydrochlorique 0,1007. Equivalent 3693,7, qui coïncide avec celui de la formule que nous avons adoptée.

Codéine.

La codéine a été analysée par M. Robiquet et par M. Couerbe. Ces deux chimistes y ont trouvé :

	Robiquet.	Couerbe.
Hydrogène.....	7,585	7,148
Carbone.....	71,339	72,846
Azote.....	5,353	5,231
Oxigène.....	15,723	14,775
	100,000	100,000

La formule qui s'accorde le mieux avec ces analyses est la suivante :

39 at.	hydrogène.....	243,4	7,23
32	carbone.....	2446,1	72,66
2	azote.....	177,0	5,26
5	oxigène.....	500,0	14,85
		3366,5	100,00

Mais cette formule ne s'accorde aucunement avec la capacité de saturation déterminée par M. Robiquet. Cet habile chimiste a trouvé que 1 gramme d'acide hydrochlorique saturait 7,837 de codéine. Ce qui donne pour le poids atomique de la base le nombre 3566,9.

La codéine que j'ai analysée était très blanche et nettement cristallisée. La forme de ces cristaux est un octaèdre à base rectangle avec une troncature très développée parallèle à la base et plusieurs modifications secondaires. Les faces ne sont pas assez réfléchissantes pour se prêter aux mesures goniométriques.

La codéine chauffée n'abandonne pas d'eau ; on peut même la fondre sans qu'elle subisse la moindre perte de poids. M. Robiquet avait trouvé que la codéine cristallisée perdait 6,5 pour 100 d'eau ; mais il a opéré probablement sur de la codéine cristallisée dans une disso-

lution aqueuse; tandis que la codéine que j'ai examinée s'était déposée d'une dissolution éthérée.

La codéine est très difficile à brûler par l'oxide de cuivre; dans une première analyse, j'ai obtenu des nombres s'approchant de ceux obtenus par M. Robiquet; mais je n'ai pas tardé à reconnaître que la combustion avait été incomplète et qu'il s'était déposé du carbone dans les parties du tube qui n'étaient pas en contact avec l'oxide de cuivre. Pour obtenir une combustion complète, j'ai été obligé de mettre au fond du tube une certaine quantité de chlorate de potasse.

I. 0,295 ont donné 0,191 d'eau et 0,793 d'acide carbonique.

II. 0,301 ont donné 0,196 d'eau et 0,805 d'acide carbonique.

0,418 ont donné 16 cc. 3/4 de gaz azote à la température de 10° et sous la pression de $0^m,765$.

On déduit de là :

	I.	II.
Hydrogène.....	7,19	7,23
Carbone.....	74,32	73,94
Azote.....	4,89	4,89
Oxigène.....	13,60	13,94
	100,00	100,00

Ces nombres conduisent à la composition théorique suivante :

40 at.	hydrogène.....	249,6	6,93
35	carbone.....	2675,3	74,27
2	azote.....	177,0	4,92
5	oxigène.....	500,0	13,88
		3601,9	100,00

0,655, traités par le gaz acide hydrochlorique sec et maintenus ensuite à une température de 110° au milieu d'un courant d'air sec jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de perte de poids, ont absorbé ainsi 0,0825 d'acide.

La matière reprise par l'eau s'est dissoute sans résidu; elle a donné une dissolution incolore, parfaitement neutre au papier réactif. On déduit de là, pour l'équivalent de la codéine, le nombre 3613,2, qui s'accorde aussi bien qu'on peut le désirer avec le poids atomique donné par le calcul.

Il est à remarquer que la codéine ne diffère de la morphine que par 1 atome d'oxigène qu'elle renferme de moins que cette dernière base.

Narcotine.

On admet généralement pour la narcotine la composition suivante :

40 at.	hydrogène....	249,59	5,32
40	carbone.....	3057,48	65,27
2	azote.....	177,03	3,78
12	oxigène.....	1200,00	25,63
		4684,10	100,00

Elle a été établie par les analyses de M. Pelletier et par celles de M. Liebig. Ces analyses ont donné :

	Pelletier.	Liebig.
Hydrogène.....	5,45	5,50
Carbone.....	65,16	65,00
Azote.....	4,31	2,51
Oxigène.....	25,08	26,99
	100,00	100,00

M. Liebig, en saturant la narcotine par du gaz acide hydrochlorique sec, a trouvé, pour son équivalent, le nombre 4799.

Les analyses précédentes diffèrent notablement entre elles et de la composition théorique par la quantité d'azote. J'ai pensé que de nouvelles analyses étaient nécessaires pour fixer la composition de la narcotine.

La narcotine que j'ai analysée était très blanche et régulièrement cristallisée.

Elle n'a pas abandonné d'eau à 130°.

I. 0,337 ont donné 0,181 d'eau et 0,791 d'acide carbonique.

II. 0,334 ont donné 0,180 d'eau et 0,790 d'acide carbonique.

III. 0,297 ont donné 0,152 d'eau et 0,698 d'acide carbonique.

I. 0,510 ont donné 15 cc. de gaz azote à la température de 12° et sous la pression de $0^m,743$.

II. 0,658 ont donné 19 cc. de gaz azote à la température de 11°, sous la pression de $0^m,760$.

On déduit de là :

	I.	II.	III.
Hydrogène.....	5,96	5,99	5,73
Carbone	64,91	65,30	64,98
Azote.....	3,46	3,52	»
Oxigène.....	25,67	25,11	»
	100,00	100,00	

La narcotine peut absorber une grande quantité de gaz acide hydrochlorique, dont elle abandonne une partie à 100°. Il faut avoir égard à cette circonstance quand

on détermine la capacité de saturation de cette base organique.

I. 1,084 ont été traités par le gaz acide hydrochlorique sec et exposés ensuite dans le vide sec pendant vingt-quatre heures sur de la potasse caustique. Au bout de ce temps, ils avaient retenu 0,148 d'acide. La même matière, maintenue au milieu d'un courant d'air sec à 100°, a abandonné une certaine quantité d'acide. Quand il n'y a plus eu de perte de poids, la matière avait retenu 0,096 d'acide hydrochlorique. Reprise par l'eau, elle a donné une dissolution parfaitement claire, manifestant une réaction fortement acide, comme tous les sels de narcotine.

En considérant cette matière comme le sel neutre, on obtient pour l'équivalent de la narcotine le nombre 5139.

II. 1,076, traités de la même manière, ont retenu 0,0955 d'acide. Portée jusqu'à 115°, la matière n'a pas subi une plus grande perte de poids. On déduit de cette seconde expérience le nombre 5127,6.

III. 1,064, après avoir été saturés par le gaz acide hydrochlorique, ont été chauffés jusqu'à 130°; la matière s'est fondue et s'est colorée, ce qui annonçait un commencement de décomposition. Elle avait retenu 0,092 d'acide, ce qui porterait le poids atomique à 5253.

Nous adopterons les deux premiers nombres, qui s'accordent d'ailleurs parfaitement bien avec une analyse de l'hydrochlorate de narcotine cristallisé dans l'alcool, faite, il y a quelques années, par M. Robiquet. Ce chimiste a trouvé ainsi que l'équivalent de la narcotine était représenté par 5100,3.

Ces recherches nous conduisent à admettre pour la narcotine la composition suivante :

46 at.	hydrogène	287,0	5,60
44	carbone.....	3363,4	65,60
2	azote.....	177,0	3,45
13	oxigène.....	1300,0	25,35
		5127,4	100,00

Les analyses précédentes nous montrent que la loi de composition que M. Liebig avait cru observer dans les alcalis organiques, et qui depuis a été généralement admise par les chimistes, n'est pas exacte. Ces bases ne renferment pas toujours 2 atomes d'azote; plusieurs d'entre elles en renferment 4 atomes. Leur capacité de saturation n'est par conséquent pas la même que si l'azote y existait à l'état d'ammoniaque. Si on voulait admettre dans les alcalis végétaux de l'ammoniaque toute formée, ce qui me paraît peu probable d'après l'ensemble de leurs réactions, il faudrait que, dans les bases à 2 atomes d'azote, l'ammoniaque ne fût pas saturée par la matière avec laquelle elle est combinée; tandis que dans les bases à 4 atomes d'azote, la moitié de l'ammoniaque serait neutralisée.

Il est à remarquer que les bases végétales retirées de l'opium contiennent toutes 2 atomes d'azote; tandis que celles des quinquinas et des strychnos en renferment quatre.

La méthode aussi simple qu'ingénieuse, indiquée par M. Liebig, pour déterminer la capacité de saturation des

alcalis organiques, et qui consiste à saturer un poids connu de la base bien sèche par du gaz acide hydrochlorique et à déterminer l'augmentation de poids, peut conduire à des résultats exacts ; mais elle demande à être employée avec beaucoup de circonspection, la plupart de ces bases pouvant absorber une quantité d'acide hydrochlorique bien plus grande que celle nécessaire à leur saturation. Elles n'abandonnent pas cet excès d'acide condensé dans le vide, mais seulement à une température assez élevée, le plus souvent bien supérieure à 100°. Quelques unes même, telles que la quinine et la cinchonine, se décomposent avant d'être ramenées à l'état d'hydrochlorate neutre. Dans tous les cas, il est convenable de vérifier le poids atomique obtenu, par l'analyse d'un sel neutre préparé par voie humide.

SECONDE PARTIE.

Sur l'eau de composition des sels formés par les bases végétales avec les oxacides.

Les recherches qui ont été faites jusqu'à présent sur les sels que les bases végétales forment avec les oxacides, semblent prouver que ces sels, ou au moins plusieurs d'entre eux, peuvent être obtenus à l'état anhydre. Ainsi, suivant M. Baup, les sulfates de quinine et de cinchonine perdent toute leur eau de cristallisation à 120° et restent complétement anhydres. Il en est de même des sulfates de strychnine et de morphine d'après les analyses de M. Liebig. Ce dernier chimiste admet, au contraire, que le sulfate de quinine desséché retient encore 2 at.

Sulfate de cinchonine.

1,645 ont perdu 0,082 d'eau.

Pour 100, 4,98.

I. 0,391 ont donné 0,260 d'eau et 0,953 d'acide carbonique.

II. 0,394 ont donné 0,258 d'eau et 0,963 d'acide carbonique.

III. 0,525 ont donné 0,328 d'eau.

On déduit de là :

	I.	II.	III.
Hydrogène.....	7,39	7,27	6,94
Carbone.....	67,39	67,58	»

La formule $H^{40}\,C^{40}\,Az^{4}\,O^{2}.\,S\,O^{3} + H^{2}\,O$ donne :

				Sulfate anhydre.
50 at.	hydrogène.....	312,0	6,89	6,78
40	carbone.....	3057,6	67,57	69,30
4	azote.....	354,0	»	»
3	oxigène.....	300,0	»	»
1	acide sulfurique..	501,2	»	»
1 at.	sulfate sec.....	4524,8		
2 at.	d'eau.....	225,0	4,74	
1 at.	sulfate cristallisé	49,847		

Sulfate de strychnine.

1,460 ont perdu à 135° 0,191 d'eau.

Pour 100, 13,08.

I. 0,397 ont donné 0,218 d'eau et 0,954 d'acide carbonique.

II. 0,3792 de sulfate séché à 180° ont donné 0,208 d'eau et 0,909 d'acide carbonique.

III. 0,394, séché à 210°, ont donné 0,216 d'eau et 0,941 d'acide carbonique.

On déduit de là :

	I.	II.	III.
Hydrogène.....	6,10	6,09	6,10
Carbone.....	66,45	66,28	66,04

La formule $H^{44}\,C^{42}\,Az^{4}\,O^{4}\,.\,S\,O^{5} + H^{2}\,O$ donne :

				Sulfate anhydre.
46 at.	hydrogène.....	287,0	5,91	5,80
42	carbone.....	3210,5	66,16	67,73
4	azote.....	354,0	»	»
5	oxigène.....	500,0	»	»
1	acide sulfurique..	501,2	»	»
	1 at. sulfate sec.....	4852,0		
	7 at. d'eau.....	787,5	13,94	
	1 at. sulfate cristallisé	5640,2		

Sulfate de brucine.

1,705 ont perdu, à une température de 130°, 0,210 d'eau. Pour 100, 12,0.

1,495 sulfate de brucine sec ont donné 0,382 sulfate de baryte.

I. 0,459 ont donné 0,270 d'eau et 1,042 d'acide carbonique.

II. 0,400 ont donné 0,229 d'eau et 0,901 d'acide carbonique.

III. 0,390 ont donné 0,221 d'eau et 0,881 d'acide carbonique.

0,588 ont donné 31^{cc},5 gaz azote, à la température de 12°,5 et sous la pression de 0^{m},760.

On déduit de là :

Hydrogène.....	6,53	6,36	6,29
Carbone.....	62,77	62,29	62,47
Azote.....	6,38	»	»
Oxigène.....	15,54	»	»
Acide sulfurique....	8,78	»	»
	100,00		

Ces nombres conduisent à la formule :

$$H^{52} C^{46} Az^{4} O^{8}. S O^{3} + H^{2} O,$$

d'après laquelle on a :

				Sulfate anhydre.
54 at.	hydrogène.....	337,0	6,02	5,91
46	carbone.....	3516,2	62,71	63,99
4	azote.....	354,0	6,32	»
9	oxigène.....	900,0	16,04	»
1	acide sulfurique..	500,0	8,91	»
1 at.	sulfate sec.....	5607,2	100,00	
7 at.	d'eau.....	787,5	11,99	
1 at.	sulfate cristallisé	6394,7		

Sulfate de morphine.

1,346 ont perdu à 130° 0,156 d'eau.

Pour 100, 11,59.

I. 0,388 du sulfate sec ont donné 0,228 d'eau et 0,873 d'acide carbonique.

II. 0,397 du sulfate sec ont donné 0,235 d'eau et 0,888 d'acide carbonique.

III. 0,3925, sulfate séché à 180°, ont donné 0,224 d'eau et 0,883 d'acide carbonique.

Ce qui donne :

	I.	II.	III.
Hydrogène.....	6,53	6,57	6,34
Carbone.....	62,21	61,85	62,20

La formule $H^{40}\ C^{35}\ Az^2\ O^6\ .\ S\ O^3 + H^2\ O$ donne :

				Sulfate anhydre.
42 at.	hydrogène.....	262,0	6,07	5,93
35	carbone.....	2675,4	61,99	63,65
2	azote.....	177,0	»	»
7	oxigène.....	700,0	»	»
1	acide sulfurique..	501,2	»	»
1 at.	sulfate sec	4315,6		
5 at.	d'eau.....	562,5	11,53	
1 at.	sulfate cristallisé	4878,1		

Iodate de cinchonine.

L'iodate de cinchonine cristallise en longues fibres soyeuses ; il déflagre brusquement à 120°. Le sel analysé a été desséché à 105° dans un courant d'air sec.

I. 0,399 ont donné 0,185 d'eau et 0,713 d'acide carbonique.

II. 0,382 ont donné 0,180 d'eau et 0,690 d'acide carbonique.

On déduit de là :

	I.	II.
Hydrogène.....	5,15	5,24
Carbone.....	49,41	49,94

La formule $H^{48}\ C^{40}\ Az^4\ O^2\ .\ I^2\ O^5 + H^2\ O$ donne :

			Iodate anhydre.	
50 at.	hydrogène.....	312,0	5,11	5,0
40	carbone.....	3057,6	50,10	51,16
4	azote.....	354,0	»	»
3	oxigène.....	300,0	»	»
1	acide iodique.....	2078,3	»	»
	1 at. iodate sec	6101,9		

Nitrate de cinchonine.

1,467 ont perdu à 135° 0,073 d'eau.

Pour 100, 4,97.

0,347 ont donné 0,210 d'eau et 0,809 d'acide carbonique.

0,333 ont donné $32^{cc},5$ de gaz azote à la température de 10° et sous la pression de $0^m,733$.

On déduit de là :

Hydrogène.....	6,72
Carbone.....	64,49
Azote.....	11,35
Oxigène.....	17,34
	100,00

D'après la formule $H^{48}\ C^{40}\ Az^4\ O^2\ .\ Az^2\ O^5 + H^2\ O$, on a :

			Nitrate anhydre.
50 at. hydrogène.....	312,0	6,64	6,53
40 carbone.....	3057,6	65,05	66,64
6 azote.....	531,0	11,33	»
8 oxigène.....	800,0	17,09	»
1 at. nitrate sec.....	4700,6	100,00	
2 at. d'eau.....	225,0	4,57	
1 at. nitrate cristallisé	4925,6		

Nitrate de strychnine.

Ce nitrate a été obtenu en dissolvant de la strychnine dans un excès d'acide nitrique. La dissolution chaude abandonne par le refroidissement le nitrate de strychnine cristallisé en longues aiguilles soyeuses d'un jaune clair.

I. 0,322 de ce sel, desséché à 130°, ont donné 0,174 d'eau et 0,751 d'acide carbonique.

II. 0,361 ont donné 0,188 d'eau et 0,833 d'acide carbonique.

III. 0,294 ont donné 0,155 d'eau et 0,681 d'acide carbonique.

0,3085 ont donné 25 cc. 3/4 d'azote à la température de 5° et sous la pression de 0^m,766.

On déduit de là :

	I.	II.	III.
Hydrogène.....	6,00	5,79	5,86
Carbone.....	64,49	63,80	64,05
Azote.....	10,35	10,35	»
Oxigène.....	19,16	20,06	»
	100,00	100,00	

D'après la formule $H^{44}\ C^{42}\ Az^4\ O^4\ .\ Az^2\ O^5 + H^2\ O$, on doit avoir :

				Nitrate anhydre.
46 at.	hydrogène.....	287,0	5,71	5,60
42	carbone.....	3210,5	63,85	65,31
6	azote.....	531,0	10,56	»
10	oxigène.....	1000,0	19,88	»
1 at.	nitrate sec	5028,6	100,00	

Phosphate de strychnine.

Ce sel a été préparé en dissolvant à chaud de la strychnine dans de l'acide phosphorique très étendu. Par le refroidissement, la liqueur a laissé déposer le phosphate en petites paillettes brillantes. Le sel a été desséché à 140°.

0,385 ont donné 0,203 d'eau et 0,845 d'acide carbonique.

D'où :	Hydrogène.....	5,86
	Carbone.....	60,69

La formule $H^{44}\ C^{42}\ Az^4\ O^4\ .\ Ph^2\ O^5 + H^2\ O$ donne :

				Phosphate anhydre.
46 at.	hydrogène.....	287,0	5,48	5,36
42	carbone.....	3210,5	61,22	62,56
4	azote.....	354,0	»	»
5	oxigène.....	500,0	»	»
1	acide phosphoriq..	892,3	»	»
1 at.	phosphate sec	5243,8		

Nitrate de brucine.

I. 0,925, nitrate séché à l'air, ont perdu 0,065 d'eau à 130°. Pour 100, 7,02.

II. 0,805, nitrate séché à l'air, ont perdu 0,060 d'eau. Pour 100, 7,45.

I. 0,400, nitrate sec, ont donné 0,222 d'eau et 0,876 d'acide carbonique.

II. 0,3735, nitrate sec, ont donné 0,210 d'eau et 0,815 d'acide carbonique.

0,3645 ont donné 26 cc. 3/4 d'azote à la température de 7° et sous la pression de $0^{m},754$.

On déduit de là :

	I.	II.
Hydrogène.....	6,16	6,24
Carbone.....	60,55	60,33
Azote.....	8,92	8,92
Oxigène.....	24,37	24,51
	100,00	100,00

La formule $H^{52}\ C^{46}\ Az^{4}\ O^{8}\ .\ Az^{2}\ O^{5} + H^{2}\ O$ donne :

				Nitrate anhydre.
54 at.	hydrogène.....	337,0	5,83	5,73
46	carbone.....	3516,2	60,79	61,98
6	azote.....	531,0	9,18	»
14	oxigène.....	1400,0	24,20	»
1 at.	nitrate sec.....	5784,2	100,00	
4 at.	d'eau.....	450,0	7,03	
1 at.	nitrate cristallisé	6234,2		

Oxalate de quinine.

Ce sel a été préparé en précipitant à froid une dissolution d'acétate de quinine par de l'oxalate d'ammoniaque, lavant le précipité avec un peu d'eau froide, puis le redissolvant dans de l'alcool bouillant, qui, par le refroidissement, a laissé déposer le sel en petites aiguilles extrêmement fines. Ce sel a été desséché à 125°.

0,342 d'oxalate de quinine desséché ont donné 0,217 d'eau et 0,845 d'acide carbonique.

On déduit de là :

Hydrogène.....	7,05
Carbone.....	68,32

La formule

$$H^{48}\,C^{42}\,Az^{4}\,O^{4}\,.\,C^{2}\,O^{3} + H^{2}\,O$$

donne :

				Oxalate anhydre.
50 at.	hydrogène....	312,0	6,67	6,55
42	carbone.....	3210,5	68,65	70,34
4	azote.....	354,0	»	»
8	oxigène.....	800,0	»	»
		4676,5		

Acétate de quinine.

Ce sel était cristallisé en longues aiguilles soyeuses; chauffé jusqu'à fusion dans une étuve, il s'est fondu en un verre à peu près incolore, mais en répandant une odeur très prononcée d'acide acétique.

0,355 du sel fondu ont donné 0,236 d'eau et 0,909 d'acide carbonique.

Ce qui donne :

Hydrogène.....	7,38
Carbone.....	70,80

Ces nombres s'accordent assez bien avec la composition d'un acétate anhydre ; mais comme le sel avait évidemment perdu de l'acide acétique pendant la dessiccation, j'ai cherché à le dessécher à une température plus basse, et je l'ai chauffé seulement au bain-marie au milieu d'un courant d'air sec ; mais même à cette température il s'est dégagé de l'acide acétique ; car un papier bleu de tournesol, exposé à l'air qui venait de passer sur le sel, est devenu rouge au bout de peu d'instans. L'acétate de quinine ne peut par conséquent pas être regardé comme présentant une exception à la loi de composition que nous remarquons dans les autres sels.

Les analyses précédentes montrent bien clairement que tous les sels formés par les bases organiques avec les oxacides renferment 1 atome d'eau nécessaire à leur composition et qu'on ne peut leur enlever sans les décomposer. Ainsi, ces bases présentent une analogie complète avec l'ammoniaque dans leur manière de se comporter avec les acides. Elles se combinent directement avec les hydracides sans décomposition, en formant des hydrochlorates et non des chlorures comme les bases oxidées minérales ; et avec les oxacides dissous dans l'eau,

les bases végétales se combinent en fixant 1 atome d'eau qui entre dans leur composition intime. Les partisans de la théorie de l'ammonium devront admettre une théorie analogue pour les alcalis végétaux. Sous ce point de vue, il serait très intéressant d'étudier l'action que les oxacides anhydres exercent sur les bases sèches. Mais ici l'on rencontre des difficultés bien plus grandes que pour l'ammoniaque. Ces difficultés tiennent surtout au peu de stabilité de ces bases et à la grande complication de leur composition. Cependant, j'ai commencé quelques essais dans le but de reconnaître ce qui se passe quand on sature les bases sèches avec de l'acide sulfureux.

Il est à remarquer que les substances basiques azotées, si intéressantes, trouvées dans ces derniers temps par M. Liebig, renferment 1 atome d'eau dans plusieurs des sels qu'elles forment avec les oxacides. Il est très probable que leurs autres oxisels présentent une composition analogue.

Enfin, l'urée, qui, par l'ensemble de ses propriétés, ne peut pas être considérée autrement que comme une base organique, ne fait pas une exception à ce mode général de composition, comme je l'ai reconnu par les analyses de l'oxalate et du nitrate d'urée, qui jusqu'ici étaient regardés comme anhydres.

Oxalate d'urée.

Ce sel a été séché à 110° avant d'être soumis à l'analyse; il n'a pas abandonné d'eau.

0,700 ont donné 0,302 d'eau et 0,585 d'acide carbonique.

On déduit de là :

Hydrogène.....	4,79
Carbone.....	23,11

La formule $(Az^4\ C^2\ H^8\ O^2)\ C^2\ O^5 + H^2\ O$ donne :

			Oxalate anhydre.	
10 at.	hydrogène....	62,4	4,72	4,13
4	carbone.....	305,7	23,12	25,26
4	azote.....	354,0	26,77	»
6	oxigène.....	600,0	45,39	»
		1322,1	100,00	

Nitrate d'urée.

Ce sel n'a pas abandonné d'eau à 110°.

I. 0,9985 ont donné 0,368 d'eau et 0,363 d'acide carbonique.

I. 0,200 ont donné 56 cc. d'azote à 9° 1/2 et sous la pression de $0^m,762$.

II. 0,2913 ont donné 82 cc. de gaz azote à 8°,5, sous la pression de $0^m,745$.

D'où :

	I.	II.
Hydrogène.....	4,09	»
Carbone.....	10,04	»
Azote.....	34,03	34,29

La formule $(H^8\ C^2\ Az^4\ O^2)\ Az^2\ O^5 + H^2\ O$ donne :

				Nitrate anhydre.
10 at.	hydrogène.....	62,4	4,03	3,48
2	carbone.....	152,9	9,90	10,67
6	azote.....	531,0	34,34	37,03
8	oxigène.....	800,0	51,73	»
		1546,3	100,00	

Toutes les substances qui jouent le rôle de bases se divisent d'après cela en deux groupes bien distincts.

Dans le premier groupe viennent se ranger les substances basiques qui ne peuvent pas se combiner avec les hydracides sans décomposition ; qui, avec l'acide hydrochlorique, par exemple, forment de l'eau et un chlorure, et dont les sels formés avec les oxacides peuvent être facilement obtenus anhydres par la dessiccation. Ce sont toutes les bases minérales.

Le second groupe comprend les bases qui se combinent directement, sans décomposition, avec les hydracides, qui forment des hydrochlorates et non des chlorures, et qui ne donnent des sels avec les oxacides que lorsqu'il y a présence de l'eau. Ces sels retiennent tous 1 atome d'eau qu'on ne peut leur enlever sans les décomposer. Ce second groupe renferme toutes les substances basiques du règne organique actuellement connues.

J'ai réuni dans le tableau suivant la composition des principales bases de ce groupe.

	BASES ANHYDRES.					
	Formules.	Equival.	H.	C.	Az.	O.
Ammoniaque .	$H^6 Az^2$	214,5	17,46	»	82,54	»
Morphine . . .	$H^{40} C^{35} Az^2 O^6$	3702,0	6,74	72,28	4,80	16,18
Codéine. . . .	$H^{40} C^{35} Az^2 O^5$	3601,9	6,93	74,27	4,92	13,88
Narcotine . . .	$H^{46} C^{44} Az^2 O^{13}$	5127,4	5,60	65,60	5,45	25,35
Urée.	$H^8 C^2 Az^4 O^2$	756,9	6,59	20,21	46,78	26,42
Quinine	$H^{48} C^{40} Az^4 O^4$	4111,1	7,50	74,57	8,60	9,75
Cinchonine . .	$H^{46} C^{40} Az^4 O^2$	3898,6	7,37	78,42	9,09	15,12
Strychnine . .	$H^{44} C^{42} Az^4 O^4$	4239,1	6,48	75,75	8,35	9,41
Brucine. . . .	$H^{52} C^{46} Az^4 O^8$	4994,7	6,50	70,39	7,03	16,03
Mélamine . . .	$H^{12} C^{12} Az^{12}$	1595,7	4,69	28,74	66,56	»
Ammêline. . .	$H^{10} C^{12} Az^{10} O^2$	1606,2	3,83	28,55	55,11	12,45

Je rapporterai ici, en terminant ce Mémoire, les analyses de quelques substances que j'ai examinées, pensant qu'elles pourraient prendre place parmi les alcalis organiques ; mais j'ai reconnu qu'elles n'étaient pas susceptibles de former des combinaisons avec les acides. En effet, ces substances ayant été dissoutes dans de l'alcool acidifié par de l'acide hydrochlorique, les dissolutions évaporées dans le vide, ont donné des résidus qui ne renfermaient plus une trace de l'acide ajouté.

Méconine.

La méconine que j'ai analysée était d'un blanc éclatant, très nettement cristallisée en prismes groupés très bien. Je n'y ai pas trouvé d'azote.

I. 0,300 ont donné 0,146 d'eau et 0,675 acide carboniq.
I. 0,302 » 0,145 » 0,678 »
I. 0,3015 » 0,144 » 0,680 »

On déduit de là :

	I.	II.	III.
Hydrogène.....	5,40	5,33	5,30
Carbone.....	62,22	62,07	62,36
Oxigène.....	32,38	32,60	32,34
	100,00	100,00	100,00

Ces nombres s'accordent avec ceux qui ont été publ
en dernier lieu par M. Couerbe, et avec les rappo
atomiques suivans :

10 at.	hydrogène...	62,5	5,10
10	carbone.....	764,4	62,30
4	oxigène.....	400,0	32,60
		1226,9	100,00

D'après M. Couerbe, la méconine entre en ébullit
à la température de 155°; j'espérais d'après cela p
voir contrôler son analyse en prenant la densité de
vapeur par le procédé de M. Gay-Lussac qui n'exige
de petites quantités de matière, mais la température
l'huile qui remplissait le manchon a été portée jusq
270° sans que la méconine se réduisît en vapeur. Je
pu pousser plus loin, parce que le mercure de la ch
dière a commencé à bouillir.

Pipérin.

Le pipérin cristallise en prismes rhomboïdaux, d
les angles sont 85° 40′ et 94° 20′. Aucun des crista
que j'ai examinés n'était nettement terminé.

I. 0,390 ont donné 0,236 d'eau et 1,016 acide carbon
II. 0,2825 » 0,174 » 0,739 »

0,665 ont donné 27,5 cc. de gaz azote à 11° et sous la pression de $0^m,760$.

On déduit de là :

	I.	II.
Hydrogène.	6,72	6,84
Carbone	72,03	72,33
Azote	4,94	4,94
Oxigène	16,31	15,89
	100,00	100,00

qui s'accordent avec les rapports atomiques suivans :

38 at.	hydrogène. . . .	237,1	6,56
34	carbone	2599,0	71,94
2	azote	177,0	4,90
6	oxigène	600,0	16,70
		3613,1	100,00

Cantharidine.

La cantharidine cristallise très nettement en petites tables rhomboïdales, elle ne renferme pas d'azote.

I. 0,326 ont donné 0,183 d'eau et 0,722 d'acide carbon.
II. 0,350 » 0,196 » 0,783 »
III. 0,354 » 0,197 » 0,788 »

D'où :

	I.	II.	III.
Hydrogène	6,23	6,22	6,19
Carbone	61,24	61,85	61,55
Oxigène	32,53	31,93	32,26
	100,00	100,00	100,00

qui conduisent aux rapports suivans :

12 at.	hydrogène . . .	74,9	6,04
10	carbone	764,4	61,68
4	oxigène	400,0	32,28
		1239,3	100,00

Picrotoxine.

I. 0,400 ont donné 0,210 d'eau et 0,871 acide carb

II. 0,347 brûlés avec du chlorate de potasse ont d 0,178 d'eau et 0,759 d'acide carbonique.

Le picrotoxine ne renferme pas d'azote.

On déduit de là :

	I.	II.
Hydrogène . . .	5,83	5,70
Carbone	60,21	60,47
Oxigène	33,96	33,83
	100,00	100,00

Ces nombres s'écartent un peu de ceux obten MM. Pelletier et Couerbe qui ont trouvé :

Hydrogène	6,00
Carbone	60,91
Oxigène	33,09
	100,00

Quelques Réflexions de Chimie;

Par J.-P. Couerbe.

Lues à l'Académie des Sciences de Bordeaux le 15 février 1838.

Les travaux de M. Laurent sur divers composés organiques, les vues théoriques de M. Liebig sur les éthers, les recherches toutes récentes de M. Soubeiran sur le sulfure d'azote, ainsi que le travail plus ancien de M. Graham sur l'acide phosphorique et les phosphates, dont on trouve un extrait dans le cinquième volume de l'excellent ouvrage du baron Thenard, m'ont suggéré quelques réflexions et l'idée de rappeler aux savans plusieurs de mes théories.

§ Ier. *Action de l'acide nitrique sur les matières organiques.*

Annales de Chimie et de Physique, tome LXVI, page 136, M. Laurent donne un long catalogue où se trouvent des expériences détachées, et qui ne sont, selon ce savant, qu'un résumé, une ébauche de travaux étendus qu'il espérait présenter, s'il avait saisi une position telle que ses ouvrages semblaient à juste titre lui assurer.

Parmi les divers sujets chimiques que renferme ce mémoire, celui qui porte sur l'action de l'acide nitrique, sur le *chrysène*, le *pyrène*, l'*idrialène*, etc., rentre dans ceux que j'ai publiés en 1835, et pour lesquels j'ai établi des principes généraux. Nous allons examiner comparativement les résultats, et j'espère que de cet examen ressortira la preuve de mes assertions.

Du Chrysène.

Le chrysène a pour formule $C^{24} H^8$. L'acide nitrique réagissant produit 1 atome d'eau, ajoute 1 atome d'oxigène et le transforme en *chrysénase* basique $= C^{24} H^6 O$, et qui sature l'atome d'acide hyponitreux $= Az^2 O^5$ comme le représente d'ailleurs cette formule

$$\underbrace{C^{24} H^8 + Az^2 O^5}_{\text{Réaction.}} = \underbrace{C^{24} H^6 O + Az^2 O^5 + H^2 O.}_{\text{Conséquence.}}$$

De l'Idrialène.

L'idrialène a pour composition $C^{30} H^{10}$, et l'acide nitrique, en réagissant sur lui, se comporte comme ci-dessus; de là une nouvelle base $C^{30} H^8 O$ *hydrialase*, et un hyponitrite de cette base. Exemple :

$$\underbrace{C^{30} H^{10} + Az^2 O^5}_{\text{Réaction.}} = \underbrace{C^{30} H^8 O, Az^2 O^5 + H^2 O.}_{\text{Conséquence.}}$$

Du Pyrène.

La formule du pyrène $= C^{50} H^{12}$, celle du *pyrénase* que forme l'acide nitrique $= C^{50} H^{10} O$, et provient de la réaction suivante :

$$C^{50} H^{12} + Az^2 O^5 = C^{50} H^{10} O, Az^2 O^5 + H^2 O.$$

Réaction. Conséquence.

M. Laurent, après avoir décrit ces divers produits, rattache leurs formules à des théories particulières, en s'exprimant dans ces termes :

« L'action de l'acide nitrique sur les carbures d'hydrogène est donc bien nette, et elle rentre parfaitement dans la théorie que j'ai exposée.

« Je sais que ma manière de voir n'est pas admise, et que l'on considère de préférence le nitrite de *phénase*, par exemple, comme une combinaison d'un corps inconnu $C^{12} H^{10}$ avec l'acide hyponitrique, acide qui ne forme cependant jamais de sels. »

Si le *pyrénase*, le *chrysénase*, l'*idrialase*, le *phénase*, sont véritablement alcalins, il est évident, d'après les principes que j'ai posés, Annales de Chimie et de Physique, tome LIX, page 148, que les formules rationnelles de ces composés salins sont telles que M. Laurent les a présentées, c'est-à-dire comme il suit :

1 hyponitrite de chrysénase $= C^{24} H^6 O, Az^2 O^5$
2 — d'idrialase $= C^{50} H^8 O, Az^2 O^5$
3 — de pyrénase $= C^{50} H^{10} O, Az^2 O^5$
4 — de phénase $= C^{24} H^{10} O, Az^2 O^5$

et que ces composés correspondent à l'éther hyponitreux, non par le rapport de leurs élémens, mais par leur *ordre de groupement qui conduit à la propriété alcaline de leur base.*

Mais si ces mêmes composés salins étaient acides, comme il serait fort probable, alors ils se placeraient, d'après mes mêmes principes, dans la classe des acides cholestérique, ambréique, carbazotique, etc., comme nous le verrons plus loin dans l'exposé de mes recherches propres. Leur formule deviendrait dans cette supposition égale à :

$$1 = C^{24}\ H^{6},\ Az^{2}\ O^{4}$$
$$2 = C^{30}\ H^{8},\ Az^{2}\ O^{4}$$
$$3 = C^{30}\ H^{10},\ Az^{2}\ O^{4}$$
$$4 = C^{24}\ H^{10},\ Az^{2}\ O^{4}$$

Toute la question se réduit donc à bien s'assurer si ces combinaisons sont neutres ou acides ; et dans le cas où elles seraient acides, si elles peuvent se combiner aux alcalis, à la manière de l'acide cholestérique, comme je l'ai démontré dans mon second travail sur la méconine.

J'ai dit dans cet ouvrage que la méconine avait pour composition la formule suivante $C^{20}\ H^{10}\ O^{4}$ ou $C^{40}\ H^{20}\ O^{8}$ et qu'en la traitant par l'acide nitrique, elle perd 2 atomes d'hydrogène en s'emparant d'un atome d'oxigène de l'acide nitrique. Le produit nouveau, cristallisé en longues aiguilles jaunâtres, acides, que l'on obtient, a pour composition atomique $C^{40}\ H^{18}\ O^{8}$, $Az^{2}\ O^{4}$. Du moins tel est l'ordre de groupement que j'ai adopté pour les composés acides de ce genre.

On pouvait plus simplement admettre que l'acide

nitrique chasse un atome d'eau de la méconine, et qu'il se produit un nitrate dont la formule serait $C^{40}\ H^{18}\ O^{7}$, $Az^{2}\ O^{8}$, alors $C^{40}\ H^{18}\ O^{7}$ deviendrait une base faible et son sel un *amide*.

La première manière de voir, quoique moins simple et moins en harmonie avec les faits connus, est celle que j'ai formulée, parce qu'elle m'a semblé conduire à une théorie nouvelle et générale sur les acides que l'on obtient en faisant réagir l'acide nitrique sur les matières organiques. Je vais reproduire ici les divers paragraphes où se trouvent mes théories et les détails qui m'y ont conduit.

« En prenant la formule $C^{20}\ H^{10}\ O^{4}$ pour la valeur de l'atome de méconine, on s'aperçoit aisément que l'acide *nitroméconique* peut être représenté par de la méconine qui a perdu un atome d'hydrogène combiné à un demi-atome d'acide hyponitrique comme il suit $C^{20}\ H^{9}\ O^{4}$, $Az\ O^{2}$. Si l'on se rappelle maintenant que j'ai dit dans mon premier travail que la combinaison s'effectue sans dégagement de gaz nitreux, la réaction sera tout entière expliquée dans cette formule :

$$C^{20}\ H^{10}\ O^{4},\ Az^{2}\ O^{5}\ 1/2 = C^{20}\ H^{9}\ O^{4},\ Az\ O^{5} + H\ O\ 1/2.$$

C'est-à-dire qu'un demi-atome d'acide nitrique = $Az\ O^{5}\ \frac{1}{2}$ se décompose en acide hyponitrique = $Az\ O^{3}$ qui se combine à la méconine déshydrogénée par le demi-atome d'oxigène qui a donné naissance à de l'eau.

« Mais il paraît cependant que le phénomène se produit entre 1 atome d'acide nitrique et 2 atomes de méconine, à moins de prendre pour l'atome de cette dernière, la formule $C^{20}\ H^{10}\ O^{4} \times 2 = C^{40}\ H^{20}\ O^{8}$, qui me

paraît plus probable; la capacité de saturation de son acide étant précisément le double de ce nombre $C^{10} H^9 Az O^6$, car j'ai trouvé dans le sel de plomb que l'oxigène de l'acide est à celui de la base comme 12 : 1. La réaction s'effectuera alors sur ces nombres :

$$C^{40} H^{20} O^8 + Az^2 O^5 = C^{40} H^{18} O^8, Az^2 O^4 + H^2 O.$$

« Les acides azotés obtenus par le moyen de l'acide nitrique sur une matière organique, sont loin encore d'être parfaitement connus, la question de leur pouvoir saturant surtout est enveloppée d'obscurités, car l'acide indigotique dans les bases contient, d'après les observations du docteur Buff, quelquefois cinq, six, dix, douze, quinze fois autant d'oxigène que la base; mais je suis persuadé qu'elle est en rapport avec la quantité d'azote, et que la combinaison la plus véritable est celle qui donne le rapport de 10 : 1. Je ferai observer à cette occasion que l'acide cholestérique a présenté à leurs auteurs des capacités de saturation également très variables.

« Une autre observation que je me permettrai de faire au sujet de ces bizarres anomalies, c'est qu'il n'est pas toujours facile d'obtenir purs des acides de ce genre. Ce qui me fait avancer cette manière de voir, c'est l'énorme quantité d'azote que j'ai trouvée la première fois dans l'acide nitro-méconique, et qu'il n'est pas possible aujourd'hui de faire de semblables écarts.

« Quoi qu'il en soit, cette action de l'acide nitrique est vraiment curieuse, en ce qu'elle nous indique que, lorsqu'on traite certaines matières organiques par cet agent et qu'elles prennent de l'azote, ce corps semble s'y déposer à l'état d'acide hyponitrique; je citerai à l'appui

de cette manière de voir, les acides *cholestérique*, *ambréique*, etc., qui, bien que n'ayant pas la même formule, peuvent cependant rentrer dans ces mêmes idées. En effet, l'acide cholestérique a pour formule C^{26} H^{20} Az O^6 et l'acide ambréique offre une augmentation d'oxigène qui est précisément en rapport avec la quantité d'azote; car si nous partons du nombre 4 pour l'un et l'autre acide, nous aurons 1 demi-atome d'acide hyponitrique dans le premier, et un atome et demi dans le second; c'est-à-dire que l'acide cholestérique sera représenté par C^{26} H^{20} O^4 + Az O^3, et l'acide ambréique par C^{42} H^{34} O^4 + Az^3 O^6.

« Une autre remarque que l'on peut faire en interrogeant ces formules, c'est que la matière organique qui se forme dans ces deux cas, contient 4 atomes d'oxigène combinés à un hydrogène carboné qui, quoique différent, présente néanmoins le même rapport, car 26 : 20 :: 42 : 34. Circonstance assez singulière qui rapproche ces deux acides, bien que tout d'abord ils paraissent s'éloigner beaucoup l'un de l'autre. »

Un peu plus loin et à la suite de quelques digressions sur les éthers que nous reprendrons plus bas dans le deuxième chapitre, je m'exprime en ces termes :

« Si les chimistes admettent comme moi que l'acide hyponitrique existe dans ces acides, il est, je crois, bien curieux de voir cette matière neutre indifférente, s'opposer à la dissociation des élémens de l'acide nitreux, et de pouvoir le rendre apte aux combinaisons salines; elle agit probablement là d'une manière toute physique et comme condenseur. Aussi, lorsque par une cause quelconque on vient à changer la nature de ce lien, voit-on

tout-à-coup la décomposition s'effectuer souvent avec bruit et fracas; exemple les carbazotates. C'est là le phénomène d'un hyponitrate inorganique qui vainc une pression, qui se décompose et réduit en gaz une matière végétale.

« Il serait curieux, pour étendre et compléter ces idées, de continuer ces réactions et surtout de bien étudier ces matières qui me paraissent destinées à agrandir le cercle des théories.

« Je poserai donc en principe, et comme pour résumer ce paragraphe, que chaque fois que l'on fera réagir l'acide nitrique sur certaines substances organiques, que de cette réaction résultera une molécule organique de forme indifférente, cette matière s'acidifiera en fixant de l'acide hyponitrique comme dans les acides

Indigotique,
Nitroméconique,
Cholestérique,
Ambréique,
Carbazotique, etc.

« Si, au contraire, les élémens qui composent la molécule organique, se groupent de manière à provoquer l'alcalinité, alors elle se saturera en fixant non pas de l'acide hyponitrique, mais bien de l'acide hyponitreux, comme dans l'*éther nitreux* = $C^8 H^{10} O, Az^2 O^3$. »

Rien de plus précisé, de plus général n'a été écrit, je crois, sur ces sortes de combinaisons, et aujourd'hui si j'avais à traiter le même sujet, à écrire sur les mêmes faits, j'emploierais le même langage. Par ces principes, ne voit-on pas, en effet, qu'il devient facile de trouver la

formule rationnelle du produit des réactions *nitrorganiques*. Est-il acide et se combine-t-il aux bases sans décomposition, il contient de l'acide hyponitrique, et l'on a N + $Az^2 O^4$. N représentant ici la molécule neutre. Est-il neutre, c'est-à-dire un sel, il contient de l'acide hyponitreux, et l'on a A + $Az^2 O^3$. A représentant dans ce second cas la forme alcaline de la matière végétale, qui influence si singulièrement les élémens de l'acide.

Les combinaisons de M. Laurent se trouvent donc renfermées dans mes généralités qui me paraissent dignes de fixer l'attention des savans.

§ II. *Sur la formule de l'éther.*

Malgré les nombreux travaux qui se sont publiés sur les éthers, nous n'avons encore aucune expérience bien nette qui conduise à leur formule rationnelle. M. Liebig, Journal de Pharmacie, tome 24, page 6, rassemble, il est vrai, un grand nombre de faits favorables à la théorie de l'*éthyle* ou de son oxide; si nous y joignons l'action de l'acide sulfocarbique sur l'alcool et sur l'éther directement, nous augmenterons encore sa valeur; mais si, d'un autre côté, nous présentons en opposition l'existence réelle de l'*éthène* $C^8 H^8$ et l'existence toute fictive de l'éthyle, nous retomberons toujours dans le même embarras.

Dans mon travail sur les xantures, je crus avoir trouvé un fait *crucial*, pour me servir du terme de Bacon, mais des analyses mieux faites de M. Zeize le fit rentrer

dans la classe des corps qui conduisent aux deux interprétations (1).

La découverte de l'*éthyle, d'un chlorure d'éthène*, ou d'un oxisel de cette base, devient donc indispensable pour arrêter nos discussions sur le groupement des atomes qui composent les éthers.

Je le répète, ce qui parle en faveur de la théorie de l'éthène, c'est la connaissance parfaite que nous avons de ce gaz, et qu'il est dans la raison de partir de ce qui est connu pour établir des théories ; que l'on peut obtenir de l'éthène de l'alcool et de l'éther d'abord, et ensuite de beaucoup d'autres corps. Tandis que nous ne sommes point du tout fixés sur l'éthyle hypothétique. La chimie est puissante aujourd'hui et maniée par des hommes si habiles, qu'il semble que l'éthyle n'aurait pu échapper à ses moyens s'il existait dans la nature. On n'est pas probablement sans avoir fait agir le potassium sur son

(1) Les expériences de M. Zeize sur le xanture de plomb sont exactes ; je m'en suis assuré par de nouvelles analyses qui ont été faites sur du xanture de plomb invariable dans sa composition.

Le xanture sur lequel j'ai expérimenté avait été obtenu par double décomposition d'acétate neutre de plomb et du sulfocarbéthérate de potasse cristallisé ; le xanture ainsi obtenu, bien lavé à l'eau distillée, a été repris par l'alcool porté à la chaleur de 40 à 45°. Le sel se dissout et cristallise par refroidissement en longues aiguilles excessivement déliées, flexibles, soyeuses et d'un aspect asbestique. Il est important de ne pas porter l'alcool à l'ébullition, car le xanture se décompose en partie ; il se produit du sulfure de plomb soluble qui se dépose presque en même temps que les cristaux de xanture pur et les noircit.

Deux expériences faites sur du pareil xanture m'ont conduit à des résultats si concordans que je n'oserais les inscrire si elles n'avaient été faites en présence de M. Blondeau qui m'avait prié de lui démon-

le ; l'idée est trop simple, trop naturelle pour qu'elle oit venue à l'esprit des partisans de l'éther comme ; et la théorie indique que :

1 at. de potassium = K
1 d'éther = $C^8 H^{10} O$

luiraient

1 at. de potasse = K O
1 d'éthyle = $C^4 H^{10}$

$C^8 H^{10} O + K = C^8 H^{10} + K O.$

Réaction. **Conséquence.**

e gaz deutoxide d'azote, qui s'empare si bien de igène dans nombre de circonstances, ne décompose t l'éther en éthyle, etc. Je m'en suis assuré par l'ex- ence. Je ne cite ici que quelques essais, mais je rrais en citer cent tous négatifs. Il est, je l'avoue, fâcheux pour la science qu'aucun résultat éclatant rive entre cette vigoureuse lutte de théories, car elle

---

la méthode par laquelle on arrive à des conséquences chimiques rieuses. Les voici :

Xanture de plomb	1,695
Eau obtenue	0,344
Acide carbonique	0,978

II

Xanture de plomb	2,000
Eau obtenue	0,407
Acide carbonique	1,150

n calculant ces nombres et s'aidant de la théorie, on arrive à la position des éthers ordinaires, et par conséquent à la formule $H^{10} O, C^4 S^4, Pb O$. Cette formule rentre comme on le voit dans leux théories.

absorbe un des plus grands esprits que la chimie moderne possède (1).

Page 146, tome LIX du travail que j'ai cité à l'occasion des expériences de M. Laurent, je me suis présenté les différentes questions qui ont amené les réflexions ci-dessus ; et pour y répondre, je me suis servi du phénomène que m'avait présenté l'action de l'acide nitrique sur les substances organiques déjà mentionné. Ayant remarqué que cet acide, en se décomposant, s'arrêtait à l'acide hyponitrique quand il donnait naissance à un acide organique susceptible de combinaison avec les bases ; et qu'il allait jusqu'à l'acide hyponitreux quand il produisait un sel ; j'établis deux ordres de groupement des atomes organiques pour le même corps, que je distinguai par *forme neutre* ou *indifférente*, et par *forme alcaline*. Or, comme l'acide hyponitrique ne peut se combiner aux alcalis, que quand il se combine à la forme *neutre*, nous obtenons un acide organique ; qu'enfin l'éther hyponitreux, qui contient de l'acide hyponitreux, est neutre lui-même, j'en ai conclu que $C^8H^{10}O$ avait une *forme alcaline*. Mais ce composé, que nous appelons *éther*, est neutre à l'état libre ; il devrait par conséquent, s'il ne changeait pas de nature, s'emparer de l'acide hyponitrique et former un acide organique. Cette objection me conduisit dès lors à conclure que *la formule de l'éther libre ne peut pas être la même que celle de l'éther combiné*. De là ces propriétés diverses qui, au premier abord, étonnent et embarrassent.

J'ai pris pour forme alcaline la formule $C^8H^{10}O$, et

(1) M. Liebig de Giessen.

pour forme neutre la formule C^8H^8,H^2O. Mais l'on conçoit que quand bien même j'aurais renversé les choses, ma théorie ne peut en souffrir aucune atteinte; car rien ne nous dit même que les formules que nous avons habitude d'employer pour représenter l'éther soient les véritables; non sans doute, car on pourrait faire nombre de suppositions qui les rejetteraient. Je n'ai donc voulu exprimer qu'une chose, c'est que l'éther combiné ayant un caractère que ne présente pas l'éther libre, et ayant attribué les propriétés à la forme des molécules, il est évident pour moi que *les atomes de l'éther à l'état libre sont différemment groupés que dans l'éther basique ou combiné.*

§ III. *Du caractère alcalin des matières organiques et de leur formule.*

Lorsque Sertuerner indiqua la propriété alcaline dans la morphine, quelques chimistes s'élevèrent contre cette découverte féconde, et tentèrent des expériences pour appuyer leurs doutes; d'autres s'occupant peu de la cause d'un tel caractère, se livrèrent à des recherches pour découvrir de nouveaux alcalis, afin d'en faire une étude approfondie.

M. Pelletier fut le premier en France, et par conséquent le second dans la science, qui vérifia le nouveau point de vue de M. Sertuerner, et qui chercha des corps analogues à la morphine. On sait avec quelle sagacité, avec quelle persévérance il a traité le sujet et le succès qu'il en a obtenu.

M. Pelletier n'a jamais beaucoup fait de théories, il

n'en a donné que dans son travail sur l'or et qui est un travail des plus recommandables ; il n'a point cherché seul la cause de l'alcalinité organique ; mais en multipliant le nombre des alcalis, en les combinant aux acides pour en obtenir des sels, il a fait disparaître les doutes et a arrêté des ouvrages qui se dirigeaient dans un faux esprit, et qui n'auraient conduit qu'à des discussions oiseuses et de nul intérêt.

Comme on employait de l'ammoniaque pour précipiter et obtenir la morphine, M. Robiquet soupçonna que le principe organique, en cristallisant, retenait de l'ammoniaque qu'il conservait obstinément, et imagina, pour éviter cet alcali, de le remplacer par la magnésie ou par une autre base terreuse, insoluble dans l'alcool. La morphine qu'il obtint par ce procédé fut examinée, et M. Robiquet lui-même la trouva conforme et en tout semblable à celle obtenue par la méthode de M. Sertuerner. Mais, comme il n'est pas rare de voir des matières organiques dissoudre des terres, de la magnésie surtout, former un composé soluble dans l'alcool, et même dans l'éther, cette expérience n'acheva pas de convaincre M. Robiquet, et put lui permettre encore de croire que l'alcali n'était pas alcali par lui-même. Plus tard, dans un travail sur la coque du Levant, *Annales de chimie et de physique*, tome LIV, page 178, j'ai fait connaître, conjointement avec M. Pelletier, des effets de pile qui ne laissent rien à désirer sur l'existence de la morphine comme alcali dans l'opium.

A mesure que les faits se multipliaient, que le nombre des alcalis devenait de plus en plus considérable, l'idée *antialcaloïdienne* s'évanouit de l'imagination de M. Ro-

biquet, et fut remplacée par une autre, plus savante, qui portait directement sur la constitution de l'alcaloïde et que la théorie d'abord ne repousse point. Cette idée suppose que l'azote se trouve à l'état d'ammoniaque dans ces corps d'où provient évidemment leur pouvoir basique. Cette manière d'expliquer l'alcalinité de ces matières n'est pas sans avoir quelques faits en sa faveur ; car si l'on brûle un alcali dans un vase distillatoire, on obtient de l'ammoniaque ou des sels ammoniacaux ; si l'on fait bouillir un alcaloïde avec de la potasse caustique, il se produit encore de l'ammoniaque. Mais outre que ce sont les seules expériences qui appuient cette assertion, on peut encore alléguer que le plus grand nombre des substances azotées se comportent de la même manière, bien qu'elles ne soient pas revêtues du caractère alcalin. Aussi, pour nous, les alcalis végétaux ne contiennent point l'azote à l'état d'ammoniaque : les alcalis végétaux ne sont point des sels ammoniacaux.

Un nouveau travail de M. Liebig, en démontrant que tous les alcalis végétaux contiennent un équivalent d'ammoniaque pour chaque équivalent d'alcali, rappela la théorie de M. Robiquet, mais la rendit plus probable en lui faisant subir une légère modification.

Depuis tous ces travaux, M. Dumas a donné des considérations qui conduisent à les comprendre dans les amides.

En 1833, j'eus occasion aussi de m'occuper de ce sujet ; je consignai mes réflexions dans un travail étendu qui fut imprimé dans ces Annales. Nous y reviendrons plus bas, après que j'aurai rappelé les recherches récentes de M. Soubeiran qui conduisent à mes observa-

tions et qui en sont une reproduction presque littérale. Je veux parler de son mémoire sur le *sulfure d'azote.*

Dans cet ouvrage, qui se distingue par les minutieux détails d'opérations dans lesquels l'auteur est entré, M. Soubeiran annonce la découverte du *sulfure d'azote*, fait remarquer qu'au nombre de ses propriétés intéressantes, il en est une qui pourrait donner un jour nouveau sur la théorie des alcaloïdes. Citons ce passage ; je le prends à la page 77, tome XXIV, du *Journal de pharmacie.*

« L'alcalinité du sulfure d'azote est peut-être appelée à jeter quelques lumières sur la composition d'une classe importante de composés organiques ; je veux parler des alcalis végétaux ; au milieu de la *longue série de formules dites rationnelles* que nous avons vues éclore depuis quelques années, aucune ne se rattache à ces corps, si ce n'est peut-être celles qui seraient la conséquence de l'opinion de M. Robiquet, qui regarde l'ammoniaque comme étant toute formée dans les alcalis ; mais si l'on considère que les acides n'ont jamais pu en extraire de l'ammoniaque, et en même temps que chaque proportion chimique de ces corps renferme toujours une proportion d'azote, tout aussi bien que cela a lieu pour l'ammoniaque et l'azoture de soufre, n'y aura-t-il pas quelques probabilités à dire que les alcalis végétaux pourraient bien être des azotures dans lesquels l'hydrogène et le soufre seraient remplacés par un principe positif formé lui-même d'oxigène, d'hydrogène et de carbone, quelle que soit d'ailleurs la manière dont ces trois élémens seraient unis entre eux. Il ne sera pas indifférent d'étudier sous ce rapport les alcalis végétaux. »

Avant de rappeler le mémoire où se trouvent consignées ces idées, faisons remarquer en passant qu'il n'y a eu que *deux formules rationnelles* pour quelques alcalis végétaux seulement : celle de M. Berzélius, qui considère les alcalis du quinquina comme des oxides du radical C^{40} H^{24} Az^2 ; de telle sorte que ce composé pourrait se combiner à 1, 2, 3 atomes d'oxigène pour former successivement la *cinchonine*, la *quinine* et l'*aricine*. Enfin, la mienne, qui considère ces alcalis et ceux de la sévadille comme des hydrates du radical C^{40} H^{20} Az^2. Quant à la théorie de M. Robiquet, elle n'a amené aucune formule, et il est probable que si elle en eût amené, elle nous aurait conduit tout naturellement aux *amides*.

Voici, du reste, comment je me suis exprimé à l'occasion des azotures. Je prends ce passage dans mon travail sur le cerveau, *Annales de chimie et de physique*, t. LVI, p. 185 :

« Avant d'attaquer cette question, qui rentre dans le domaine de la physiologie, jetons un coup d'œil sur les diverses analyses que nous venons de présenter, et nous serons frappés d'un certain air de famille dont elles semblent porter le cachet. En effet, en laissant de côté le phosphore et le soufre, qui du reste varient dans ces matières, nous verrons que leur composition égale

Cérébrote	$= C^{54}$ H^{54} Az O^4
Céphalote	$= C^{54}$ H^{54} Az O^5
Stéaroconote	$= C^{18}$ H^{18} Az O^2

de sorte que, dans toutes, il se présente un hydrogène

carboné combiné à un atome d'azote, à tel point que le premier présenterait cette composition C^{18} H^{10} Az, et les autres C^{18} $H^{10} \times 3 +$ Az. Ce qui indique que ces derniers azotures sont tribasiques ; par suite de cette supposition on est conduit à admettre tout naturellement que *l'azote dans les substances organiques joue le même rôle que l'oxigène dans les substances inorganiques.* Je suis persuadé que dans nombre de circonstances les choses se passent ainsi. »

Un peu plus loin, p. 187 du même ouvrage, j'ajoute :

« Cette manière de voir, à laquelle bien certainement je n'ajoute que l'importance que doivent mériter de pareilles théories, n'est pas aussi ridicule qu'on pourrait le croire ; car je puis envisager de la même manière et sans forcer le chiffre, des substances végétales azotées qui semblent par cela même être régies par les lois qui régissent les matières animales. »

A cette occasion, je représente les alcalis végétaux par des azotures d'hydrogène carbonés combinés à de l'eau, je fais de ces rzotures des radicaux susceptibles d'hydratation et d'oxidation comme il suit :

Cinchonine	$= C^{40}\ H^{20},\ Az^2 + H^2\ O$
Quinine	$= C^{40}\ H^{20},\ Az^2 + H^4\ O^2$
Aricine	$= C^{40}\ H^{20},\ Az^2 + O + H^4\ O^2$
Sabadilline	$= C^{40}\ H^{20},\ Az^2 + O^2 + H^6\ O^3$
Résinigomme	$= C^{40}\ H^{20},\ Az^2 + O^2 + H^8\ O^4$

Enfin, dans mes conclusions, je dis encore en résumant ce passage :

« 7° Que toutes les substances azotées sont soumises

à des lois particulières et que les alcalis végétaux paraissent en être dépendans ; que, dans certains cas, l'azote, dans les matières organiques, remplit le même rôle que l'oxigène dans les matières inorganiques. De sorte qu'en conservant l'expression d'*oxide*, l'on doit admettre celle d'*azotide* »

En rappelant cette théorie, je ne prétends point exprimer que telles sont mes opinions actuelles, non ; car je dois même avouer que je ne les partage plus ; j'ai voulu seulement démontrer que j'avais traité cette question sous le même point de vue que M. Soubeiran, et que les expériences auxquelles je m'étais livré pour obtenir ces azotures alcalins avaient toutes été sans succès.

Pour terminer mes réflexions sur les alcaloïdes, je dois encore citer un passage où j'ai envisagé la question sous un autre point de vue, et qui me paraît aujourd'hui très digne d'être discutée ; je le prends dans mon travail sur les alcalis, *Annales de chimie et de physique*, t. LII, p. 385 :

« Sans vouloir prétendre expliquer entièrement le phénomène, je suis comme persuadé que tous les élémens concourent à le produire, et que la *cause en est plutôt physique que chimique*. Je veux dire que l'alcalinité dépend entièrement de la forme et du groupement des atomes ; et je croirais volontiers que, dans les alcalis organiques, les élémens simples sont groupés de telle manière, que la molécule qui en résulte possède une forme toute particulière qui serait la même pour tous les alcaloïdes : qu'il en est enfin de ce phénomène comme de celui si surprenant de l'électricité qui peut, en s'élançant du même corps, se présenter à nous de deux

manières différentes, selon que le corps qui le produit est poli ou dépoli (1). »

Ces vues, que j'ai reproduites plusieurs fois et que j'ai plus tard généralisées dans quelques uns de mes mémoires, auraient fixé davantage l'attention des chimistes si j'avais pu produire à volonté des alcalis de corps neutres en faisant subir des déplacemens aux atomes, ou si j'avais assigné la forme géométrique de la molécule alcaline ; ou bien encore si j'avais eu à leur présenter un alcali sans azote. Mais à ce dernier exemple, ils n'eussent point manqué, si je leur avais parlé de l'éther, d'élever des doutes sur son pouvoir saturant, malgré la neutralité de son acétate, etc. Mais si le *phénase*, le *pyrénase*, le *chrysénase*, sont des alcalis, comme le démontrent les expériences de M. Laurent, nous aurons là une nouvelle preuve qu'il peut exister des bases organiques sans azote.

Or, dans ces nouvelles matières, ainsi que dans l'éther, qui ne peuvent contenir les élémens de l'ammoniaque, quel est le composé qui les alcalise, *si ce ne sont tous les élémens ensemble, formant un tout élémentaire, d'une forme particulière d'où dépendent ses propriétés :* nier ce fait, serait, ce me semble, vouloir prouver qu'une sphère affecte nos sens de la même manière qu'un cube, etc.

Mais, sans nous jeter dans les probabilités métaphy-

---

(1) Un bâton de verre poli développe, lorsqu'on le frotte, de l'électricité positive ; le même bâton de verre dépoli développe l'électricité négative : cependant rien n'a été changé dans la composition du verre.

siques, voyons où nous conduisent les théories qui tendent à démontrer que les alcalis n'agissent pas par eux-mêmes, qu'ils agissent par un principe, par un composé caché dans leur substance; de l'ammoniaque, par exemple : le poids de l'atome de quinine égale 2055,556; cette quantité contient un équivalent d'ammoniaque égale 214,476. Le reste, qui égale 1841,080, est donc une matière inerte, un ligneux, du bois moins pur; enfin, tout ce que l'imagination voudra; et cette sorte d'éponge *condensatrice* est nulle, insensible à l'attraction chimique, bien que dans beaucoup de cas elle cristallise. Pour croire à de pareilles hypothèses, je demanderai des expériences précises; mais jusque-là j'accuse d'erreur ces sortes de rêveries.

A mesure que l'imagination s'arrête sur ces questions, elle trouve de plus en plus difficiles les explications que l'on a données des propriétés des corps organiques; elle finit par découvrir même que l'analyse élémentaire, si heureuse pour les questions de théorie moléculaire, ne nous donne souvent que des indications douteuses.

En chimie inorganique, on ne s'occupe plus de la composition des corps dits élémentaires; nous les prenons tels qu'ils sont, et tous les phénomènes qu'ils présentent sont expliqués et compris; nous disons : voici de l'or, de l'argent, du cuivre, etc., et nous ne cherchons point pourquoi l'or est jaune, l'argent blanc, le cuivre rougeâtre.

Eh bien! pourquoi ne dirions-nous pas : la quinine, par exemple, agit comme $C^{40}\ H^{24}\ Az^2\ O^2 = \overset{+}{Q}$, et non comme $C^{40}\ H^{19}\ O^2 + H^6\ Az^2$; c'est-à-dire comme un composé inconnu $= C^{40}\ H^{18}\ O^2$, plus de l'ammoniaque

$= H^6 Az^3$? La quinine, selon nous encore, est un élément organique qui agit par sa masse = 2055,56, et par sa forme qui nous est inconnue ; et non par son carbone, son hydrogène, son oxigène et son azote dissimulés. — On ne retrouve pas plus les caractères de ces corps dans la quinine, qu'on ne retrouve les caractères des élémens du fer, du mercure, du palladium, etc., qui agissent aussi par leur masse et leur forme.

Mais s'il n'en était pas ainsi, et que la quinine agît par ses élémens combinés deux à deux, trois à trois, à la moindre réaction sa décomposition serait inévitable en corps binaires ou ternaires, comme cela se présente dans beaucoup de matières organiques, et alors il ne serait plus principe immédiat ou élément organique. Nous voyons un exemple de cela dans les sels, qui sont très probablement des composés binaires ; car nous ne pensons point, comme M. Baudrimont, que les élémens des sels sont disséminés, sans groupes primitifs (1). Ainsi le sulfate de potasse $= KO, SO^3$ agit physiquement par sa forme et par sa masse = 1091,08, et chimiquement par la masse et la forme de ses élémens binaires, potasse et acide sulfurique.

---

(1) Voici comment s'exprime M. Baudrimont dans son intéressant ouvrage, page 45 :

« Faire disparaître les propriétés d'un acide, en y ajoutant une base, *et vice versâ*, s'appelle saturer. La saturation, quelque surprenante qu'elle soit, n'empêche pas que l'on ne puisse facilement s'en rendre compte en remarquant que, par exemple, SO^3 réuni à KO, n'est plus ni SO^3 ni KO, mais O^4SK groupés dans un tout autre ordre. De même que dans N^2O^5 réuni à PbO, il n'y a plus ni N^2O^5 ni PbO, mais O^6N^2Pb réunis d'une autre façon. Cette manière de voir, qui découle naturellement de la statique et de la géométrie, n'est pas admise par les chimistes actuels. (Introduction à l'étude de la Chimie, Paris, 1834.)

§ IV. *De l'influence et de l'état de l'eau dans les combinaisons.*

Parmi les diverses théories que j'ai parcourues, *l'état de l'eau dans les combinaisons* a occupé encore plusieurs fois mon attention ; ce point de la science me captive d'autant plus que j'ai écrit dans les *Annales* des idées qui sont restées inaperçues, et qui ont été renouvelées dans ces derniers temps par un chimiste étranger. Ce dernier chapitre sera tout entier consacré à ce sujet et à l'explication de vues nouvelles sur l'attraction moléculaire et sur les sels.

Il m'est impossible ici de feuilleter tout ce qui a été écrit sur cette importante question (1); je dirai seulement qu'avant Proust on s'en était très peu occupé. Proust est donc le premier à ma connaissance qui se soit arrêté sur ce phénomène. Il compara l'eau à un acide, et les bases qui la contiennent en combinaison intime, comme la potasse, sont des *hydrates,* selon lui.

En 1833, dans un mémoire de chimie organique que je présentai à l'Institut de France, j'ai démontré que l'eau semblait *alcaliser* une matière organique particulière et alors nouvelle, puisqu'en l'enlevant elle perdait sa propriété positive ; les expériences et les calculs ne laissent aucun doute à cet égard ; dès lors je fus conduit à envisager l'eau comme un alcali ou comme pouvant *alcaliser* certains corps. Je vais reproduire le passage tout entier du mémoire ; il m'évitera une composition nou-

(1) Je suis depuis près d'un an à la campagne, à près de 200 lieues de Paris ; un deuil de famille, des pertes de fortune et l'injustice de quelques hommes, sont la cause de cet éloignement, qui m'enlève tout moyen de faire des recherches d'expériences.

velle, et sera d'ailleurs plus convenable dans une question de priorité. Je le prends dans l'histoire de la *sabadilline*, *Annales de chimie et de physique*, t. LII, p. 352. On peut encore le trouver dans le *Journal de pharmacie*, t. XIX, p. 537 :

Analyse de la sabadilline.

« 100 de sabadilline cristallisée saturent 19 d'acide sulfurique.

« 0,637 de sabadilline cristallisée, chauffée dans le vide à la température de 180° cent., ont perdu 0,061, ce qui donne p. o/o 9,58 d'eau. Une autre expérience sur 0,612 a donné 0,058 d'eau ou 9,49 p. o/o.

« Les résultats de deux analyses élémentaires de la sabadilline anhydre sont :

Carbone	64,18
Hydrogène	6,88
Azote	7,95
Oxigène	20,99

données qui répondent à la formule C^{40} Az^2 H^{36} O^5.

« L'équivalent de la sabadilline, tiré de la capacité de saturation de ce corps pour l'acide sulfurique, est égal à 2637,684. Il est bien loin d'être d'accord avec l'atome trouvé directement de l'analyse ultime qui est de 2368,036 ; mais si l'on admet dans ce corps deux atomes d'eau, comme les analyses précédentes semblent l'indiquer, on obtient un chiffre peu différent du premier. En effet, il est égal à 2593. D'après cette manière de voir, la matière nouvelle se combine aux acides à l'état d'hydrate.

« En envisageant ainsi ce phénomène, il semble que

l'eau entre dans celui de l'alcalinité. Ce qu'il y a de certain, c'est que de la sabadilline anhydre, dissoute dans de l'alcool absolu, présente à peine une réaction alcaline; tandis que la sabadilline cristallisée, dissoute dans le même alcool, réagit vivement à la manière des alcalis; ce qui prouve bien que l'eau a la faculté de disposer les molécules des corps à acquérir des propriétés qu'elles ne présentaient pas d'abord, soit en changeant leur arrangement, soit en agissant comme conducteur des propriétés. »

Ce passage ne me paraît laisser aucun doute, aucune obscurité sur l'état de l'eau dans la sabadilline : il faut donc qu'on ne l'ait pas lu, ou qu'on n'ait pas voulu le comprendre. Ainsi, comme on le voit par cet article, le grand mot est prononcé : *l'eau est un alcali ou dispose la matière à l'être*, et les faits qui y sont exposés ne peuvent conduire à aucune autre formule.

Je pourrais borner là mes réflexions; mais comme la plupart des chimistes attribuent à M. Graham l'idée d'avoir envisagé l'eau comme un alcali, il est bon, dans l'intérêt de l'histoire, que nous disséquions rapidement son travail; nous nous assurerons par cette courte analyse si la question est aussi nettement tranchée qu'on le suppose, et si enfin les faits observés par le chimiste anglais peuvent conduire à ces mots : *l'eau est un alcali.*

M. Graham distingue quatre acides phosphoriques, qui sont :

L'acide phosphorique anhydre	$P^2 O^5$
L'acide métaphosphorique	$P^2 O^5, H^2 O$
L'acide pyrophosphorique	$P^2 O^5, H^4 O^2$
L'acide phosphorique	$P^2 O^5, H^6 O^3$

Ces acides, comme on l'a fait observer, diffèrent entre eux par 1, 2, 3 atomes d'eau; ce sont donc des hydrates dans le langage de Proust.

Voyons maintenant si, dans ces divers composés, quelque chose nous conduit à admettre que l'eau joue le rôle d'alcali, et pour cela examinons les composé salins que ces acides forment. Nous admettrons dans cette discussion que les faits dont nous partirons sont exacts, et nous ne tiendrons pas note des caractères chimiques des acides phosphoriques et des phosphates; leurs formules et leur état de saturation seront suffisans; s'il se présente quelques anomalies, eh bien! nous en tiendrons compte, et nous les offrirons comme conséquences directes de ma nouvelle manière d'envisager les formules de l'intéressant travail de M. Graham.

L'acide phosphorique anhydre $P^2 O^5$ n'a pas été combiné directement avec les bases; mais il est probable qu'il n'en prendrait d'abord qu'un atome pour former la combinaison neutre $P^2 O^5$, R O. C'est d'accord avec les principes des proportions et certaines lois d'affinité que je tâcherai d'éclaircir après cette discussion.

L'acide métaphosphorique $P^2 O^5$, $H^2 O$ forme avec les bases des sels neutres anhydres composés de $P^2 O^5$, R O. L'atome d'eau a été déplacé par la base comme dans une foule de cas de ce genre et signalés depuis long-temps. On sait aussi que les bases sous l'influence des acides subissent le même sort.

L'acide pyrophosphorique $P^2 O^5$, $H^4 O^2$ en se combinant aux bases donne deux sortes de sels dans ces rapports:

Pyrophosphates neutres = $P^2 O^5$, 2R O
Bipyrophosphates = $P^2 O^5$, R O, $H^2 O$.

La première combinaison $P^2 O^5$, 2R O existe-t-elle à l'état neutre? Je crains bien qu'elle ne provienne d'une fausse observation, car elle contrarie les lois de saturation des sels; si elle existe véritablement, elle doit être classée au rang des anomalies bizarres produites par l'isomérie, partie de la science encore inconnue. En effet, cherchant l'explication de ce nouvel état de saturation de l'acide anhydre, je suppose que nous trouvions la modification moléculaire de $P^2 O^5$, devrions-nous en rester là? ne devrions-nous pas pousser, par exemple, notre investigation jusqu'à vouloir connaître celle des deux atomes de phosphore, et chercher même encore si ces deux atomes de phosphore ne modifient pas, par voie d'influence, les cinq atomes d'oxigène? Certes alors, ceci connu, l'isomérie ne serait plus rien pour nous, et nous pourrions arriver à des prédictions surprenantes. Quelques esprits me diront sans doute qu'on doit borner sa curiosité si on ne veut s'exposer à tomber dans l'obscure métaphysique, si funeste aux sciences expérimentales. Mais cependant c'est bien, ce me semble, dans les modifications que l'attraction fait subir aux atomes et dans leurs lois de groupement, que doit se trouver la connaissance parfaite de la matière et de ses infinies productions.

La seconde combinaison $P^2 O^5$, R O, H^2 O est en harmonie avec les autres et avec la théorie que je me fais de ces divers composés.

L'acide phosphorique $P^2 O^5 H^6 O^3$ en se combinant aux bases donne les trois sels suivans :

Les phosphates acides $P^2 O^5$, R O, $H^4 O^2$

Les phosphates neutres $P^2 O^5$, R O, H^2 O

Les phosphates basiques $P^2 O^5$, 3R O.

De ces trois phosphates, le neutre présente encore, selon nous, une anomalie, car il devrait être acide, à moins d'admettre que l'eau n'y est pas combinée.

Déjà on m'a compris ; on a vu que loin de faire jouer à l'eau le rôle de corps électropositif, je lui ai fait jouer celui d'un acide, et d'un acide puissant, capable en un mot de saturer 1 atome d'alcali.

Comment trouver, en effet, que ces divers résultats conduisent à d'autres idées ? Nous alléguera-t-on qu'un atome de base chasse un atome d'eau de l'acide en se combinant à lui, et que les bases chassent les bases ? Mais ces faits observés depuis long-temps, je le répète, ne peuvent exprimer cette pensée. Il faut plus d'un caractère pour établir des théories de cet ordre ; et dans les expériences de M. Graham, il y en a plus d'un qui sont pour l'opinion contraire. Quand tour à tour l'acide élimine l'eau des alcalis, que les alcalis éliminent l'eau des acides, l'eau, dans cette sorte de combat, conserve sa neutralité, et paraît même se prêter sans violence aux caprices des combattans.

Présentement, voyons ce qui se passe lorsque cet acide, en se combinant, conserve un ou plusieurs atomes d'eau, comme dans les composés phosphoriques de M. Graham. Nous ne pouvons plus dire ici que l'eau reste passive, le phénomène est trop marqué. En effet, *dans le phosphate acide*, que nous formulerons par $P^2 O^5$, $H^4 O^2$, R O, et que nous nommerons *triphosphate*, les deux atomes d'eau $H^4 O^2$ qui restent combinés à l'acide anhydre augmentent de deux son pouvoir acide et divisent par conséquent son équivalent par trois. Chaque atome d'eau a donc une acidité égale à $P^2 O^5$.

Les phosphates neutres que nous formulerons par $P^2 O^5$, $H^2 O$, R O, et qui selon nous doivent être considérés comme des *biphosphates*, correspondant aux bipyrophosphates, leur atome d'eau $H^2 O$ augmente de 1 l'acidité de l'acide anhydre $P^2 O^5$, et divise son équivalent par deux.

Enfin, dans les *phosphates basiques* $P^2 O^5$, 3 R O, l'eau n'y existant plus a dû évidemment ne laisser à l'acide anhydre $P^2 O^5$ que l'acidité qui lui est particulière, et dont la quantité égale 1 at. de base : de là l'état basique du sel qui doit porter le nom de *phosphate bibasique*.

Remarquons-le bien ici ; les exemples sont frappans : jamais l'eau n'a mieux joué le rôle d'acide que dans ces combinaisons, et la comparaison de Proust, émise peut-être pour aider l'intelligence dans certaines théories, s'est transformée en un fait irrévocable, puisque là où l'eau n'est pas, le sel est neutre ou basique ; et là où l'eau se trouve, le sel est acide ; neutre, s'il contient plus d'un atome de base ; mais jamais basique.

C'est donc vainement que je cherche par quel raisonnement M. Graham est arrivé à considérer l'eau comme un alcali, lorsqu'avec les mêmes faits et les mêmes formules j'arrive à un résultat tout opposé. J'étais cependant intéressé à la question, puisque, comme je l'ai démontré plus haut, j'ai fait voir que l'eau peut se revêtir de la propriété alcaline, et que j'ai donné des analyses en faveur de cette assertion. J'aurais dû dès lors être ingénieux à trouver des raisonnemens qui fortifiassent ceux de M. Graham.

En résumant tout ce que je viens d'exposer, je dirai :

1° Que je crois avoir établi d'une manière certaine

l'état de l'eau dans la sabadilline, en lui faisant jouer le rôle d'alcali.

2° Que M. Graham, dans son superbe travail, en comparant l'eau à un alcali, n'a pu arriver à ce résultat que par une fausse interprétation de ses faits et de ses formules ; mais que dans tous les cas l'idée qu'il a émise sur l'état électrique de l'eau n'était plus neuve à cette époque.

3° Enfin, que jusqu'à présent la chimie n'avait pas vu d'exemple plus favorable à la théorie de Proust sur les hydrates.

Les phénomènes que nous venons de relater et de discuter sont d'un ordre tout nouveau, et leur explication ne se laisse pas comprendre facilement. Toutefois, cherchant à trouver une cause dans tout, car dans tout il y a une cause ordonnée, je vais entrer dans quelques détails sur ces divers résultats et sur les points obscurs de ma critique.

J'ai dit plus haut en parlant de l'acide phosphorique anhydre, qu'il ne pouvait prendre qu'un atome de base par des raisons de certaines lois d'affinité. Je vais actuellement expliquer cette idée.

J'admets pour cela que les atomes par leur combinaison avec d'autres atomes subissent des modifications dans leurs formes, une sorte d'aplatissement au point de leur contact apparent par suite de la pénétration. Dès lors un atome simple ou composé, qui se combine à un autre atome simple ou composé, étant obligé de subir une contraction sur lui-même, présentera un phénomène particulier, dénotant une puissance vaincue.

J'admets aussi que chaque atome n'a qu'un pôle d'af-

finité d'abord, de même qu'un cercle n'a qu'un centre, et qu'alors il ne peut, dans le même instant donné, grouper autour de lui plusieurs autres atomes; il peut attirer une file d'atomes; mais il tiendra toujours l'extrémité de la ligne, et alors la combinaison sera facilement destructible.

La combinaison une fois établie, l'atome qui a attiré un autre atome ou une file d'atomes, pourra par le temps se polariser sur un autre point et former ainsi un nouveau point d'attraction. C'est pour cette raison sans doute que l'acide phosphorique anhydre $P^2 O^5$ lorsqu'on le dissout dans l'eau n'en absorbe qu'un atome, et que plus tard il en absorbe deux et trois. Il est probable que par la même cause l'acide anhydre ne prendrait qu'un atome d'alcali d'abord, et qu'en le laissant digérer dans une dissolution alcaline il parviendrait à en prendre un plus grand nombre.

Ces spéculations peuvent jusqu'à un certain point nous faire pressentir la manière dont les trois atomes d'eau sont arrangés dans l'acide phosphorique $P^2 O^5$, $H^6 O^3$, et comment l'alcali minéral agit dans la formation du sel. En effet, si le phosphate $P^2 O^5$, $H^4 O^2$, + R O, n'est pas *triphosphate* comme nous l'avons supposé, qu'il soit simplement *biphosphate* (1), nous en conclurons

(1) Ce qui dépend entièrement de la manière dont l'eau se trouve répartie dans le composé, comme nous le verrons plus loin. En effet, dans notre théorie, ce composé peut être triphosphate = $H^3 O$, $P^2 O^5$ $H^3 O$ + RO. Il peut être biphosphate, et alors il sera $H^4 O^2$, $P^2 O^5$ + RO. Il peut être neutre = $H^3 O$, $P^2 O^5$ + RO, H^2 O. Enfin, il peut être tribasique en se formulant par $P^2 O^5$ + $H^2 O$, RO, H^2 O, et bibasique comme il suit $P^2 O^5$ + RO, $H^4 O^2$, selon que l'eau est polarisée par le radical de l'acide $P^2 O^5$, ou par le radical de l'alcali RO.

que l'atome d'acide anhydre $P^2 O^5$ n'a que deux pôles d'affinité, l'un uni à un atome d'eau, et l'autre à la file d'atomes composée de deux, et que l'atome de base a chassé l'atome solitaire de l'eau. Le sel sera donc composé d'un atome d'acide anhydre $P^2 O^5$, d'un atome d'alcali R O, et d'une file d'atomes d'eau $= H^2 O, H^2 O$. Cette file d'atomes étant destructible, l'atome extrême sera sans influence dans le sel et par conséquent neutre. La formule du nouveau *triphosphate* sera d'après cette théorie $=$ R O, $P^2 O^5$, $H^4 O^4$, et celle de l'acide avant sa combinaison $= H^2 O$, $P^2 O^5$, $H^4 O^2$. D'où l'on voit que l'atome solitaire de l'eau, qui est en tête de la formule, a été déplacé par la base R O.

Le soufre dans l'acide sulfurique doit aussi, par la même raison, être combiné à un atome solitaire d'oxigène et à une file d'atomes composée de deux. Je vais ici formuler ma pensée et numéroter chaque atome ; de cette manière, je serai plus compréhensible. $\overset{1}{O}\,S\,\overset{2}{O}\,\overset{3}{O}$ est dans ma théorie l'ordre de groupement des atomes composant l'acide sulfurique. Dans sa transformation en acide sulfureux, c'est la file d'atomes d'oxigène qui se décompose ; l'atome $\overset{3}{O}$ sort, et les deux autres qui ont pénétré le soufre restent. Enfin, d'après la série de points d'attraction que j'ai établie, on peut donner comme probable que l'acide sulfurique a commencé par être acide *hyposulfureux,* puis *sulfureux.*

Enfin, j'admets encore que la combinaison venant à se détruire, le point déprimé des atomes peut rester ainsi un certain temps aussi court qu'on le voudra, et que sur ce point déprimé pourra s'appliquer un autre atome

sans aucune apparence de phénomène. Telle est la double décomposition des sels.

La réunion de l'acide sulfurique et de la baryte, qui dégage du calorique jusqu'à l'incandescence, dénote une combinaison forcée, un jeu violent des atomes, une altération dans leur forme, et le résultat est un composé neutre de baryte sèche et d'acide sec.

Mais si nous mélangeons dissous du nitrate de baryte et du sulfate de soude, alors l'atome *soude* abandonnera l'atome *nitrique*, et sur son point déprimé encore vacant s'appliquera, par son côté également déprimé, l'atome nitrique; de sorte que les molécules étant pour ainsi dire façonnées d'avance, la combinaison s'effectuera sans désordre apparent.

Laissant là cette question d'attraction atomique, parce que je suppose qu'on l'a bien comprise, je vais essayer à présent d'expliquer pourquoi l'eau semble devenir acide dans les phosphates et alcaline dans d'autres cas.

Nous admettrons pour cela que les acides anhydres ne sont point acides; rien ne nous prouve, en effet, qu'ils le soient véritablement. Dès lors, pour moi, ces acides sont des radicaux binaires qui le deviennent sous l'influence de l'eau. Ainsi les acides

Phosphorique	$P^2\ O^5$
Sulfurique	$S\ O^5$
Nitrique	$Az^2\ O^5$

sont des radicaux composés qui s'acidifient en se combinant à l'atome d'eau, comme le chlore s'acidifie en se

combinant à l'atome d'hydrogène. J'appellerai ces radicaux

Phosphorium,
Sulfurium,
Nitrium;

et leur combinaison avec l'eau, les acides connus correspondant à ces radicaux.

L'acide phosphorique anhydre $P^2 O^5$, ou *phosphorium*, qui se combine à trois atomes d'eau, et qui semble, en consultant les sels, donner trois acides ne différant entre eux que par une plus ou moins forte acidité, pourra recevoir les noms d'acide

Protophosphorique $= P^2 O^5, H^2 O$
Deutophosphorique $= P^2 O^5, H^4 O^2$
Tritophosphorique $= P^2 O^5, H^6 O^3$

acides qu'il ne faut point confondre avec les acides *pyro* et *métaphosphorique*. La combinaison dont nous parlons ici est l'acide des phosphates $R O, P^2 O^5, H^4 O^2 + P^2 O^5, R O, H^2 O$; et l'acide phosphorique libre $= P^2 O^5, H^6 O^3$.

Humphry Davy admettait que les acides ne se revêtaient de ce caractère qu'en s'emparant de l'oxigène, et que le nouveau composé se combinait ensuite à l'hydrogène à la manière du chlore pour constituer un hydracide, de telle sorte que l'acide sulfurique $= SO^3 + H^2 O$ devenait $S O^4 + H^2$; mais cette opinion n'est appuyée d'aucun fait et repoussée par toutes les réactions connues.

Si jusqu'ici j'ai donné à l'eau la propriété de développer l'acidité, je dois, d'après mes propres observations, étendre cette théorie jusque sur les alcalis, et dire encore

ici que ces corps, parfaitement secs ou anhydres, ne sont pas alcalins ; qu'ils sont neutres ; qu'ils ne deviennent alcalins qu'en se combinant à un atome d'eau ; de telle sorte que s'il nous était possible d'enlever l'eau de la potasse, l'oxide de potassium obtenu serait neutre.

Toutes ces conséquences se trouvent renfermées dans ce principe, qui termine l'histoire de la sabadilline, que *l'eau a la faculté de disposer les molécules des corps à acquérir des propriétés qu'elles ne présentaient pas d'abord, soit en changeant leur arrangement, soit en agissant comme conducteur des propriétés.*

En adoptant cette théorie, la neutralité des sels s'explique sans efforts ; car l'on voit qu'elle résulte de la combinaison de deux corps neutres, leur eau conductrice, ou qui développait leurs propriétés négative et positive, n'existant plus dans le composé ; car lorsqu'on combine 1 at. d'acide sulfurique $S\,O^3$, $H^2\,O$, avec un atome de potasse $= K\,O + H^2\,O$, il se produit un composé sec $= K\,O$, $S\,O^3$, et l'atome d'eau de la potasse et de l'acide disparaît.

Ceci étant, les phosphates neutres sont le résultat de la combinaison de

1 at. phosphorium $P^2\,O^5$
1 de base $K\,O$
} corps neutres.

Les sulfates de

1 at. sulfurium $S\,O^3$
1 de base $R\,O$
} corps neutres.

Les nitrates de

1 at. nitrium $Az^2\,O^5$
1 de base $R\,O$
} corps neutres.

Je propose une terminaison en *ure* pour ces divers composés ; ainsi les sulfates, les nitrates, les phosphates, seront des *sulfatures,* des *nitrures,* des *phosphatures* d'oxides secs.

Potasse, soude, baryte, seraient les noms des hydrates, et les oxides de potassium, de sodium, ceux des corps neutres ou des radicaux de ces alcalis. On ne pourrait donc dire *hydrate* de *potasse*, pas plus qu'on ne dit *amalgame de mercure et d'argent;* mais on dira *hydrate d'oxide de potassium*, et pour abréger, *potasse*, comme on dit *amalgame d'argent*, ou *hydrargure d'argent.*

Cette manière de voir explique encore ce phénomène bizarre de certains sels qui, dissous dans l'eau, changent d'état de saturation à mesure que l'on abaisse ou que l'on élève la température; car elle donne la possibilité d'admettre que, dans ce cas, l'eau se combine, non pas au sel tout entier, mais de préférence à l'un des radicaux seulement, et lui développe sa qualité acide ou basique.

Peut-être trouvera-t-on étrange et bizarre que l'eau *acidifie* dans certains cas et *alcalise* dans d'autres ; mais si nous nous reportons à ce que nous offre l'hydrogène qui, avec le chlore, l'iode, le cyanogène, donne des acides, et qui, avec l'azote, le phosphore, l'arsenic, le carbone, donne des alcalis ou des corps qui agissent comme tels, alors peut-être, si on n'adopte pas entièrement mes idées, du moins sans peine les classera-t-on au rang des choses possibles.

§ V. *Sur l'isomorphisme* (1).

L'isomorphisme est une loi des plus remarquables de la physique moléculaire. Elle a été établie et très bien étudiée par M. Mitscherlich.

Long-temps avant la découverte de cette loi, M. Gay-Lussac avait observé qu'un cristal d'alun de potasse, placé dans une dissolution d'alun à base d'ammoniaque, y augmentait de volume tout en conservant sa forme primitive. Ce cas est important à citer, en ce qu'il est le premier exemple connu d'isomorphie; et il est très probable que si M. Gay-Lussac alors n'avait pas été occupé d'une autre grande idée, bien sûr son génie l'eût conduit à d'autres faits semblables, et à préciser indubitablement la loi de M. Mitscherlich.

L'isomorphisme démontre que des corps très différens, qui ont la même forme cristalline, renferment un égal nombre d'atomes, et qu'on peut remplacer dans un composé un élément par un autre élément, sans en changer sa forme géométrique. La variation ne se fait tout au plus sentir que sur la valeur des angles, si les changemens se font dans les mêmes rapports atomiques. C'est ainsi que la potasse peut se substituer à la soude, à la baryte, à la chaux, etc.; le chlore à l'iode, au brôme, au fluor, etc.; le soufre à l'oxigène, au tellure, au sélénium, etc.

---

(1) Je ne voulais donner ces vues sur l'isomorphisme que lorsque j'aurais eu le résultat de quelques expériences que j'ai tentées dans leur esprit, mais des circonstances particulières m'ont décidé à les placer à la suite des réflexions que je viens de présenter.

Cette remarque, si lumineuse et si féconde, conduit donc tout naturellement à la connaissance du nombre des atomes, et peut encore amener à la détermination du poids des atomes simples qui n'ont pu être déduits par les moyens connus.

D'après la chaleur spécifique du fer, on parvient à démontrer que la valeur de son atome = 339; l'analyse de ses oxides les mieux connus, prouve que le protoxide renferme :

Fer	77,23
Oxigène	22,77

La proportion :

$$77{,}23 : 22{,}77 :: 339 : x = 100.$$

donne le nombre d'atomes des deux élémens ; car 100 que nous obtenons pour valeur de x, est précisément la valeur aussi du poids de l'atome d'oxigène.

Le sesquioxide de fer contient :

Fer	69,34
Oxigène	30,66

La proportion :

$$69{,}34 : 30{,}66 :: 339 : x = 150.$$

indique que 339, poids du fer, ont absorbé 150 d'oxigène valeur de x dans ce second exemple. Or, comme 150 représente 1 1/2 at. d'oxigène, on en conclut que le sesquioxide de fer se compose de 1 at. de fer et de 1 at. 1/2 oxigène.

Nous savons en outre que la chaux est isomorphe avec le protoxide de fer, on doit en inférer que la

chaux contient un atome de métal et un atome d'oxigène, rapports qui constituent l'oxide de fer. Par conséquent, la proportion :

$$71{,}91 : 28{,}09 :: 100 : x$$

donnera 256 pour l'atome du calcium.

Tous les métaux qui produisent des oxides isomorphes avec le protoxide de fer, de potasse, de magnésie, etc., peuvent se déduire de la même manière.

Le sesquioxide de fer dont la composition atomique = 1 atome de fer et 1 1/2 at. d'oxigène, permettra de connaître le poids de l'atome du métal qui donne des oxides isomorphes avec ce sesquioxide, tels que l'alumine, etc.

Par ce peu d'exemples, on remarquera l'importance de cette loi en physique moléculaire et en mécanique chimique.

D'après les idées de M. Mitscherlich, les atomes des corps simples seraient isomorphes.

D'après quelques expériences qui me sont propres, il n'en serait pas tout-à-fait ainsi : il peut se faire que leur forme se rattache au même système, mais tout me porte à présumer qu'ils en sont des modifications plus ou moins grandes, et différentes pour chaque atome élémentaire. J'ai écrit depuis long-temps que *les propriétés physiques et chimiques des corps dépendent de la forme de la molécule élémentaire, et non de sa composition.* D'où il résulte que si cette idée est vraie pour les corps composés, elle doit l'être aussi pour les corps simples; car, autrement, leur différence de propriété ne s'expliquerait pas. En effet, si on admet que les corps

élémentaires sont véritablement simples, pourquoi le cuivre est-il rouge et l'argent blanc ? Il n'y a que deux manières de se tirer de cette question embarrassante, c'est d'admettre que les corps simples sont composés, ou d'attribuer à leurs atomes des formes différentes ; de telle sorte que le cuivre ne serait que de l'argent avec une autre forme et une agrégation nouvelle.

Cette singulière pensée conduit, je le sais, à cette conséquence que tous les corps de la nature proviendraient de la modification de la forme physique d'un seul, multiplié un certain nombre de fois. Mais cette supposition ne me semble point extravagante, lorsque je considère les corps organiques, dont le nombre est incalculable, ainsi que leur forme, leurs effets, et qui sont composés, tout au plus, de 5 à 6 corps élémentaires. Enfin, pour exposer ici ma pensée tout entière, je dirai que mon esprit ne peut admettre qu'il y ait plutôt 55 élémens que 10, 15, 60, 100, 1000, un seul est, pour lui, l'expression de la vérité. Les belles recherches de MM. Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques ont démontré que les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour le calorique ; observation bien remarquable, bien féconde en conséquences philosophiques et qui n'existerait point, ce me semble, si la matière des atomes simples n'était pas *une*, n'était pas la même pour tous. Quelle peut être maintenant cette matière qui, en se condensant et en se modifiant dans sa forme, produit les élémens que nous connaissons ? Serait-ce l'hydrogène? Sans doute, c'est à lui que l'on pense d'abord comme étant le plus léger de tous les corps ; mais il est probable que ce n'est point ce

gaz, la matière primitive doit être plus répandue et d'une nature plus diffusible encore que l'hydrogène. Toutefois on peut partir de ce corps pour nous aider à peindre nos idées.

La transformation des corps simples les uns dans les autres, me semble donc être une chose des plus raisonnables ; et les métamorphoses de la matière organique que nous voyons se produire sous nos yeux, telle que la chenille en insecte volant, etc., me surprend davantage que la possibilité d'admettre, par exemple, la transformation de l'hydrogène en métal. Si l'on calcine l'intérieur organique d'un œuf, presque entièrement composé d'eau, de fibre, d'huile et de sels ; on obtiendra un résidu $= x$; qu'on soumette un pareil œuf à l'incubation, eh bien! au bout de quelques jours, un être vivant apparaîtra, d'une forme compliquée, composé d'une matière organique plus compliquée encore, soutenue par un squelette osseux, qui, calciné, donnera un résidu $= x + x$. Comment concevoir maintenant ce surcroît de terre, si nous n'admettons pas la métallisation du carbone, de l'oxigène, de l'azote ou de l'hydrogène ?

Ces vues théoriques ne sont pas du reste sans quelque fondement ; car si nous admettons que la forme produise les effets, l'atome B cubique en devenant tétraédrique, n'aura rien qui tiendra du B, et pourra devenir un nouveau corps indécomposable et agissant comme C. Si nous ajoutons à ce phénomène la puissance des nombres, qui constituent les masses, nous pourrons varier à l'infini les corps et leurs propriétés.

Il existe dans la nature des corps qui ont la plus grande similitude, qui produisent des combinaisons sou-

mises presque à des phénomènes de même ordre : il est évident que la forme de leur atome doit appartenir au même système. Dès lors, j'admettrai deux sortes d'isomorphisme, *l'isomorphisme physique* et *l'isomorphisme chimique*. Le premier donne aux cristaux la forme qui leur appartient, et conduit à la connaissance du nombre de leurs atomes. Le second indique l'ordre de réaction, d'affinité des élémens, et conduit à prévoir les combinaisons possibles. Le soufre, l'oxigène, le sélénium, ont le même isomorphisme chimique. Aussi, quand on connaît une combinaison de soufre, il est à présumer qu'une combinaison oxigénée analogue doit exister.

Le chlore, l'iode, le brôme possèdent le même isomorphisme chimique. Aussi est-il fort rare encore qu'un composé de chlore existe sans un composé d'iode, de brôme, correspondant et subissant des décompositions du même ordre, de manière à conduire à une égale formule rationnelle.

Des vues de ce genre me conduisent à placer l'hydrogène à côté du carbone, comme me paraissant avoir le même isomorphisme chimique. Ces vues spéculatives m'indiquent encore que le poids du carbone doit être la moitié de celui donné par M. Berzélius, que j'ai adopté jusqu'aujourd'hui. Parcourons quelques composés de carbone et d'hydrogène pour démontrer la probabilité de ces assertions.

$C^2\,O$ = oxide de carbone.
$H^2\,O$ = oxide hydreux.

$C^2\,O^3$ = acide carbonique.
$H^2\,O^2$ = oxide hydrique.

$C^2 S^2$ = acide sulfocarbique.
$H^2 S$ = sulfure d'hydrogène.

$C^2 S$ = inconnu.
$H^2 S$ = acide sulfhydrique.

$C^4 Az^2$ = cyanogène.
$H^4 Az^2$ = amide.

$H^6 Az^2$ = ammoniaque.
$C^6 Az^2$ = inconnu.

Par ce tableau, on remarque une série de combinaisons où le carbone et l'hydrogène semblent jouer le même rôle. Nous n'avons que deux composés qui manquent, d'une part le protosulfure de carbone $C^2 S$, de l'autre le *cyanaque* $C^6 Az^2$, composé de carbone et d'azote, correspondant à l'ammoniaque. Mais je suis bien convaincu que ces corps existent et qu'on les découvrira.

J'étais sous le poids de ces idées, lorsque M. Aimé, ancien élève de l'école normale et auteur de plusieurs observations intéressantes, s'occupait de la découverte de l'iodal, du cyanal; il voulait, disait-il, produire une foule de composés analogues, tels que *le sulfal, le phosphal,* etc. Je lui confiai que, d'après mes vues théoriques, ces combinaisons me paraissaient impossibles. Que dans tous les cas, si on obtenait des composés de soufre, de phosphore analogues, il faudrait les formuler différemment; qu'ils auraient des réactions étrangères au chloral, et qu'alors ils devraient porter un autre nom, celui de *sulfil, phosphul*, par exemple.

Je suis tellement convaincu de la justesse de la loi dont je parle, que si on découvre un corps sulfuré, correspondant au chloral, il se présentera autrement que

sous la forme *chloral*. Le chloral étant représenté par

$$C^4\ H^2\ Ch^6,\ O^4\ O^2.$$

le *sulfil* pourra l'être par

$$S^5\ C^6,\ H^2\ O^2.$$

le *phosphul* par

$$P^6\ O^6,\ C^8\ H^2.$$

ou sous toute autre forme qu'indiqueront les réactions, car le phosphore ne possède point l'isomorphisme chimique du soufre.

L'isomorphisme chimique du soufre et de l'oxigène me paraissant évidemment le même, il en résulte que si l'on découvre un sulfal que je nommerai *sulfil*, *l'oxil* devra en découler comme une conséquence forcée. Ces deux corps seraient donc

$S^5\ C^6,\ H^2\ O^2$ pour le *sulfil*.
$O^5\ C^6,\ H^2\ O^2$ pour l'*oxil*.

Enfin, nous aurons encore les corps

$Se^5\ C^8,\ H^2\ O^2$ pour le *sélénil*.
$Te^5\ C^8,\ H^2\ O^2$ pour le *telluril*.

Je n'adopte ce groupement que pour mieux peindre ma pensée; mais l'on conçoit qu'il doit être subordonné aux phénomènes de réaction de ces corps.

Tremblement de terre du Chili.

M. Gay, dans une lettre adressée à M. Arago, donne des détails sur plusieurs effets du tremblement de terre bui s'est fait sentir au Chili, le 7 novembre dernier. « Le fait le plus remarquable, dit-il, et qui semblerait prouver que le mouvement a eu lieu dans une direction verticale, c'est qu'un grand mât enfoncé de plus de 10

mètres dans la terrasse du fort de San-Carlos et assujéti par trois morceaux de fer, a été si bien enlevé que la terre des environs n'a laissé aucune espèce de mâchure ; le trou est resté tout-à-fait rond et d'une régularité presque parfaite.

Perturbations de l'aiguille aimantée. — Dans la même lettre, M. Gay annonce que la boussole de variations diurnes a offert de grandes irrégularités dans sa marche, le 17 et le 18 novembre 1835, à Valdivia aussi bien qu'à Paris. La perturbation dans la marche de l'aiguille observée en France, coïncidait avec l'apparition d'une *aurore boréale* ; y a-t-il eu de même coïncidence pour le Chili entre les perturbations observées et l'apparition d'une *aurore australe ?* C'est ce que l'état du ciel, dans le lieu où se trouvait M. Gay, n'a pas permis de constater.

Extraits de plusieurs lettres de M. Pentland à M. Arago, datées de la Paz (république de Bolivia).

J'ai refait la mesure de l'Illimani en me plaçant dans une station plus favorable que celle où je m'étais établi en 1827. La hauteur totale, d'après un calcul provisoire, s'est trouvée être de 7275 mètres.

La hauteur de mes bases au dessus du niveau de la mer était de 3997 mètres.

J'ai déterminé barométriquement la limite inférieure des neiges perpétuelles sur les flancs occidentaux et méridionaux des Cordillières de ce pays. Voici les résultats de quatre mesures :

4823 mètres.
4736
4782
4775.

En 1827, j'avais trouvé cette limite bien plus élevée sur les flancs N. E. des montagnes.

M. Pentland, que M. Arago avait prié d'examiner s'il serait possible de mesurer un arc du méridien sur le plateau si élevé où se trouve le lac de Titicaca, répond qu'il a parcouru une plaine dans laquelle la mesure d'une base de 5 lieues ne présenterait aucune difficulté; que la triangulation serait aussi très aisée à faire; qu'elle pourrait embrasser l'espace compris entre 14° 1/2 et 19° 1/2 de latitude sud, à une hauteur moyenne de 3750 mètres; que le général Santa-Crux, président de la république Bolivienne, a accueilli avec empressement les ouvertures de M. Arago, mais que l'état politique du pays est en ce moment très peu favorable.

Mémoire sur la Fermentation vineuse;

Présenté à l'Académie des Sciences, le 12 juin 1837,

PAR M. CAGNIARD-LATOUR.

En l'an VIII, la classe des sciences physiques et mathématiques de l'Institut avait proposé pour sujet de prix la question suivante : Quels sont les caractères qui distinguent, dans les matières végétales et animales, celles qui servent de ferment de celles auxquelles elles

font subir la fermentation. Le prix était une médaille de la valeur d'un kilogramme d'or, c'est-à-dire un peu plus de trois mille francs ; ce prix a été proposé de nouveau en l'an x ; mais il a ensuite été retiré en l'an xii, ainsi que tous ceux des autres classes, par suite d'un événement inattendu qui a privé l'Institut des fonds sur lesquels ces prix devaient être payés.

La question concernant la fermentation, étant restée sans solution, peut donc être considérée comme aussi intéressante maintenant que dans le temps où elle fut l'objet d'un concours ; d'après ce motif et devant croire que le concours avait principalement en vue la fermentation la plus importante, c'est-à-dire celle dont l'effet est de convertir la matière sucrée en alcool et acide carbonique, en un mot la fermentation vineuse, j'ai entrepris sur ce qui la concerne une suite de recherches, mais en procédant autrement qu'on ne l'avait fait, c'est-à-dire en étudiant les phénomènes de cette action à l'aide du microscope.

Les chimistes savent que si, après avoir mêlé de la levure fraîche de bière avec une dissolution de sucre, et introduit ce mélange dans un vase, même fermé, comme par exemple un flacon muni d'un tube de Voulf, on expose ce flacon à une température d'environ 25° centig., au bout de peu d'instans, c'est-à-dire de quelques minutes, la dissolution éprouve pour l'ordinaire un commencement de fermentation dont la marche s'accroît ensuite rapidement si la proportion de levure est un peu grande ; tandis que dans les mêmes circonstances la fermentation vineuse n'a pas lieu même au bout d'un temps très long, lorsque la dissolution ne contient pas de levure et que le sucre de cette dissolution est pur.

Il convenait donc de faire d'abord l'examen microscopique de la matière qui a la propriété de faire fermenter le sucre ; cet examen, comme on l'a vu par la lettre que j'ai eu l'honneur d'adresser à l'Académie, le 27 avril 1835, m'a conduit à reconnaître que les grains dont elle se compose ont une forme globuleuse, d'où j'avais conclu que très probablement ces grains étaient organisés (1).

Quelque attention que j'aie mise à observer ces globules, lesquels sont en général simples, diaphanes, sphériques ou très légèrement oblongs et à peu près incolores, je ne leur ai jamais vu exécuter de mouvemens qui puissent être considérés comme signes extérieurs de volonté. D'un autre côté les globules de la levure, ainsi que je le ferai remarquer bientôt, peuvent apparaître dans un liquide où l'on n'en voyait pas avant que sa fermentation vineuse n'eût pris naissance. Or

---

(1) Il y a plus de vingt-cinq ans que m'occupant de recherches sur les meilleurs moyens de produire de l'alcool en faisant fermenter les décoctions de diverses substances graminées, j'avais eu la curiosité d'examiner la levure fraîche au microscope. L'instrument dont je me servis alors était très imparfait ; aussi avais-je cru que cette levure était comme un sable très fin composé de grains cristalloïdes ; mais il est évident maintenant que j'ai été induit en erreur.

La plupart des observations microscopiques indiquées dans le présent mémoire ont été faites avec un microscope construit par M. Georges Oberhauser. Les grossissemens dont je me suis servi le plus ordinairement étaient ceux de 300 et de 400 fois. Pour mesurer la grosseur des globules, j'ai introduit dans cet instrument un micromètre oculaire construit par M. Charles Chevalier. J'ajouterai que cet opticien a bien voulu mettre à ma disposition un de ses microscopes d'Amici dans quelques cas, où il m'a été utile d'examiner ces globules avec des grossissemens supérieurs aux précédens.

lorsque des corps de forme globuleuse, c'est-à-dire autres que des cristaux, viennent à se produire dans une liqueur muqueuse qui, avant de s'être altérée, ne laissait point découvrir de globules, et lorsque ces corps ne paraissent avoir aucun mouvement de locomotion, les micrographes considèrent ordinairement ces corps si simples comme des végétaux; c'est ce que M. Turpin a fait à l'égard des protosphéries qui s'étaient développées dans une production gélatineuse que j'ai rappelée dans la lettre précédemment citée. Journal l'Institut, n° 103.

On peut donc regarder comme fort probable que les globules de la levure sont organisés, et qu'ils appartiennent au règne végétal; ces conjectures d'ailleurs, comme on le verra, semblent se confirmer par diverses observations qui vont être rapportées un peu plus loin.

Mais ces plantes, si toutefois on peut donner ce nom à de simples vésicules, sont extrêmement petites; car parmi les globules de diverses dimensions dont se compose la levure, le diamètre de ceux qui paraissent avoir atteint le dernier terme de leur développement ne dépasse pas ordinairement un centième de millimètre; ils sont d'ailleurs au dessous de cette grosseur pour la plupart, de sorte que dans un millimètre cube seulement de levure en pâte ferme, il se trouve probablement un million pour le moins de ces individus globuleux.

Présumant que les globules de la levure devaient avoir la faculté de se reproduire, j'ai fait, pour m'éclairer à cet égard, divers essais. Les premiers exécutés très en petit ont échoué; mais il n'en a pas été de même de deux autres que j'ai faits, l'un sur une cuvée d'environ dix hectolitres de moût de porter, grâce à ce que M. Le-

perdriel, propriétaire de la Brasserie anglaise située avenue de Neuilly, n° 19, a bien voulu m'en faciliter les moyens, et l'autre sur une plus petite quantité de moût semblable.

Je joins ici une note dans laquelle sont indiquées les diverses observations auxquelles ces essais m'ont conduit (1), observations dont il résulte principalement : 1° que les globules du levain, par l'effet du dégagement gazeux qu'ils occasionnent dans le moût de bière, s'élèvent à sa surface, et que beaucoup de ces globules restent engagés dans l'écume abondante produite par la fermentation, écume dans laquelle, à l'aide du microscope, on les distingue facilement à raison de l'espèce de brillant qui les caractérise ; et 2° que ces globules pendant leur action sur leur moût de bière diminuent de volume, et par cette contraction émettent très probablement des séminules ou corps reproducteurs, puisque l'on ne tarde pas à découvrir dans ce moût des globules nouveaux, c'est-à-dire nébuleux ou si l'on veut moins visibles, quoique assez gros ; ces globules qui ne s'apercevaient pas d'abord, offrent cette particularité qu'ils paraissent avoir la faculté de se reproduire par bourgeons ou prolongement de leur propre tissu et de pouvoir former ainsi des globules multipliés, c'est-à-dire soudés par deux, par trois et quelquefois en plus grand nombre, ce qui, comme on le voit, semble confirmer mon hypothèse que les globules de la levure sont organisés, et qu'ils appartiennent au règne végétal.

Ayant trouvé assez extraordinaire que les globules du

(1) Voir le journal l'Institut, n° 185.

levain soient privés de pouvoir se régénérer par extension de leur tissu, tandis que les individus plus jeunes jouissent de cette faculté, j'ai demandé à M. Turpin s'il avait connaissance qu'une différence analogue ait été observée à l'égard d'autres productions microscopiques composées de globules isolés; mais d'après la réponse de cet académicien, il paraît que mon observation aurait quelque chose de nouveau.

Dans la note dont je viens de parler, je fais remarquer qu'ayant examiné avec attention des échantillons de porter d'heure en heure, au fur et à mesure de leur extraction de la cuve, j'ai reconnu qu'au bout de la première heure, après la mise en levain, le moût contenait déjà des globules doubles, c'est-à-dire sur chacun desquels on apercevait un globule secondaire plus petit; qu'un peu plus tard ce dernier paraissait avoir pris de l'accroissement, puisque chez plusieurs couples les deux globules avaient à peu près la même grosseur; qu'enfin le quatrième échantillon n'offrait guère que des globules doubles. J'ajouterai que pour m'assurer que ces couples avaient leurs globules soudés et non simplement rapprochés, j'ai appliqué, à l'aide d'un petit poinçon, des chocs sur le verre recouvrant les globules placés sous le microscope, et que ces chocs, quoiqu'ils produisissent de grands ébranlemens parmi les globules, n'en détruisaient point les soudures; mais il paraîtrait que ces corps en devenant plus âgés se désunissent naturellement, puisque dans la levure du commerce ils sont simples en général, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer. Cette désunion ultérieure ne pouvant guère être attribuée qu'à une action vitale, éloigne, il me semble, l'idée

que la formation des globules puisse être considérée comme un pur effet de cristallisation ou de coagulation albumineuse, d'autant que dans le cours de diverses fermentations que j'ai faites avec la levure de bière il s'est présenté des cas où l'on distinguait chez certains globules plusieurs granules, et quelquefois une tache ronde ou ovale, tantôt centrale et tantôt latérale, que, d'après la désunion dont il vient d'être question, on peut présumer être une cicatricule ou marque ombilicale.

J'ai supposé que la levure, quoique azotée, appartient au règne végétal, en me fondant principalement sur ce que les globules dont elle se compose n'ont pas de mouvemens locomotifs. A ce sujet on m'a objecté que certains animaux étant privés de pareils mouvemens, il semble permis de présumer que parmi les animalcules microscopiques il s'en trouve d'analogues, et que peut-être les globules du ferment sont de ce genre. Mais il paraît bien peu vraisemblable que la levure appartienne au règne animal proprement dit, lorsqu'on considère, 1° que cette substance en agissant sur le sucre perd son azote, ainsi que l'a découvert il y a déjà très long-temps M. Thenard (Annales de Chimie, an XI, page 313), et 2° que tous les végétaux à l'état rudimentaire donnent directement de l'ammoniaque à la distillation, que d'ailleurs la matière azotée peut en être éliminée entièrement et laisser alors isolé le tissu végétal. (Mémoire de M. Payen, Recueil des savans étrangers, 1834.)

J'ajouterai qu'ayant suivi avec attention divers changemens survenus dans du jus de groseilles blanches, qu'après avoir filtré j'avais enfermé dans un flacon rodé muni de son bouchon, j'ai aperçu dans le liquide, peu

ac jours après cette introduction, beaucoup d'animalcules même assez gros, mais qui, de très actifs qu'ils étaient d'abord, sont devenus languissans dès que la fermentation vineuse eut pris naissance, et n'ont pas tardé à disparaître, ce qui éloigne encore l'idée que les globules du ferment puissent être du règne animal. De sorte que, d'après cette observation, je suis porté à croire que les corpuscules très ténus qui composent le dépôt de Tavel dont j'ai parlé dans ma lettre à l'Académie, sont des particules inertes ou à peu près amorphes et non des animalcules, comme je l'avais supposé d'après leurs petits mouvemens.

Les globules du ferment sont susceptibles, à ce qu'il paraît, de pouvoir se développer très promptement; car un peu de moût de la cuvée dont j'ai parlé il y a peu d'instans, ayant été examiné au micoscrope huit heures après la mise en levain, présentait déjà dans le champ de l'instrument armé d'un grossissement de trois cents fois, quatre-vingts à cent globules, tandis qu'aussitôt après l'introduction du levain on n'en voyait moyennement que dix-huit.

D'ailleurs, après que l'on eut recueilli toute la quantité de levure que la cuvée de porter avait pu produire en fermentant, on a trouvé que cette quantité était à peu près sept fois le poids du levain employé, ce qui s'accorde comme on le voit avec les résultats de mon examen microscopique.

D'après la promptitude avec laquelle l'excédant de levure a été obtenu, il y a tout lieu de croire que cet excédant est résulté principalement de la reproduction même des globules du levain, c'est-à-dire de ce que ces

globules ont trouvé dans le liquide qui les contenait l'aliment propre à favoriser cette reproduction. Aucun brasseur n'ignore que le moût de bière produit ordinairement un poids de levure supérieur à celui du ferment employé pour la mise en levain ; mais on supposait que cette augmentation provenait principalement d'une précipitation d'albumine végétale que contenait le moût, et cette explication pouvait paraître d'autant mieux fondée que d'ordinaire le moût de porter et des bières fortes en général produit plus de levure que celui de la bière ordinaire.

Mais tandis que le moût de bière est un milieu dans lequel la reproduction des globules du ferment peut s'opérer très facilement, il n'en est pas de même, à ce qu'il paraît, des simples dissolutions de sucre, puisque la levure en agissant dans ces dissolutions n'augmente pas de poids, et que d'ailleurs elle perd de son activité comme on le sait.

Voulant me rendre raison de cet appauvrissement, j'ai examiné au microscope une levure avec laquelle j'avais opéré successivement deux fermentations de sucre en vases fermés, et j'ai reconnu que cette levure, qui d'ailleurs n'était plus qu'un ferment très médiocre, contenait une certaine quantité de détritus amorphe provenant sans doute de globules désorganisés, et que les globules dont la forme se distinguait encore avaient en général quelque chose de terne et des contours altérés ; il paraîtrait donc que si la levure, après avoir agi sur le sucre, est moins active, quoiqu'elle n'ait diminué que très peu de poids, c'est parce qu'elle contient moins de globules sains ou doués de la vie, d'où l'on peut conclure

que c'est très probablement par quelque effet de leur végétation que les globules du ferment détruisent l'équilibre des principes constituans du sucre, e amènent ainsi peu à peu sa conversion en alcool et acide carbonique ; ajoutons que ces globules paraissent être du genre des végétaux qui ne périssent point par la privation d'eau, puisque la levure séchée à l'air, même depuis long-temps, ne laisse pas de pouvoir être un très bon ferment, comme on le sait.

M. Gay-Lussac, dans l'extrait de son mémoire sur la fermentation, fait remarquer au sujet de la fermentation vineuse qu'elle paraît être encore une des opérations les plus mystérieuses de la chimie, surtout parce qu'elle ne s'opère que successivement (Ann. de Ch. 1810). On peut juger maintenant combien était juste la réflexion de ce savant, si d'après mes recherches on est conduit à penser que la fermentation vineuse résulte d'un phénomène de végétation.

Le même savant démontre par les résultats de diverses expériences, que l'oxigène exerce une grande influence sur le développement de la fermentation dans certains liquides, notamment le jus de raisin ; mais que si cet oxigène est nécessaire pour la développer, il ne l'est pas pour qu'elle se continue. D'après cette découverte et diverses considérations, entre autres celle que la levure de bière peut produire la fermentation des matières sucrées sans l'influence de l'oxigène, M. Gay-Lussac émet l'opinion que le ferment pourrait être solide dans un grand nombre de substances, mais à un état particulier différent de celui de la levure de bière.

Dans la vue d'avoir quelques données sur la nature de

cette différence, j'ai fait l'essai suivant dont les résultats, comme on va le voir, semblent démontrer que l'opinion de ces a vant est fondée.

Ainsi, j'ai conservé par son procédé pendant plus de quinze jours au dessus du mercure, du jus de raisin qu'à cet effet j'avais exprimé d'une grappe enfermée sous une cloche remplie de gaz hydrogène ; au bout de ce temps, j'ai examiné au microscope un peu du dépôt qu'avait abandonné le jus, je l'ai trouvé à peu près amorphe ; mais ayant fait un examen semblable après que, par l'introduction d'un peu d'oxigène sous la cloche, j'eus provoqué la fermentation vineuse du moût de raisin, j'ai trouvé dans le dépôt beaucoup de globules. On serait donc tenté de soupçonner, 1° que les graines de ces petits végétaux forment une partie de la matière du dépôt ; 2° qu'elles n'ont encore aucune germination lorsqu'elles sont enfermées dans les grains du raisin, et 3° que cette germination prend naissance dès qu'elles sont exposées à l'influence du gaz oxigène, et que c'est par ce commencement de développement qu'elles deviennent susceptibles d'agir comme la levure de bière.

A cette occasion, je rappellerai que M. Thenard, en filtrant du jus de groseilles qui venait d'être exprimé de ces fruits par un tissu très serré, a recueilli sur le filtre une matière qui contenait à peu près le sixième de son poids de ferment, quoiqu'elle eût été soumise à plusieurs lavages avant d'être essayée sur une dissolution de sucre ; ainsi d'après ce résultat et ceux de mes observations microscopiques sur les fermens, il n'y a guère lieu de douter que les globules observés dans le dépôt du jus de raisin dont je viens de parler n'aient pu se former, sinon

tous, du moins une partie, avec des élémens contenus dans la matière même du dépôt.

D'après ce que j'ai exposé précédemment sur la reproduction des globules du levain dans le moût de porter, il semble qu'elle ne peut guère être révoquée en doute ; cependant un savant physicien m'a objecté que, suivant M. Milne Edwards, on peut, en faisant chauffer à un degré convenable du blanc d'œuf étendu d'eau, déterminer dans cette dissolution l'apparition de globules qui auparavant n'existaient pas (1). Il serait donc permis, m'a-t-il ajouté, de supposer que la levure étant une matière azotée se forme par la coagulation de quelque matière végéto-animale contenue dans le moût de bière, et que par conséquent les globules dont elle se compose n'ont pas plus d'organisation vitale que ceux obtenus à l'aide du blanc d'œuf coagulé par l'action de la chaleur.

Pour m'éclairer sur ce point j'ai mis dans une capsule placée sur un bain de sable échauffé à 90° cent. environ, un mélange de 50 grammes d'eau et d'un gramme de blanc d'œuf : lorsqu'une partie de l'albumine se fut coagulée par la chaleur, j'ai enlevé la capsule, et après son refroidissement j'ai examiné au microscope un peu de la pellicule très mince qui s'était formée à la surface du liquide ; j'ai trouvé en effet que cette pellicule contenait des espèces de globules ; leur diamètre pouvait être moyennement d'un centième de millimètre ; mais ils avaient en général quelque chose de cristalloïde, et dans aucun on ne distinguait de granules ni de tache ombicale. Il me semble donc que l'objection dont je viens de

(1) Annales des Sciences naturelles, 1826.

parler ne suffit pas pour que l'on puisse être autorisé à penser que les globules du ferment ont de l'analogie avec ceux du blanc d'œuf coagulé.

D'ailleurs, j'ai fait fermenter dans un appareil fermé du moût de porter spontanément, c'est-à-dire sans addition de levain. Comme on pouvait s'y attendre d'après les expériences de M. Thenard, expériences sur lesquelles je reviendrai dans un instant, ce moût, quoiqu'il eût été filtré, a produit par sa fermentation vineuse un dépôt de levure; en examinant au microscope ce dépôt, j'ai trouvé qu'il était composé de globules analogues à ceux de la levure ordinaire; or, cette fermentation ayant eu lieu plus lentement que celles produites chez les brasseurs, dans l'hypothèse où ces globules se seraient formés par une sorte de coagulation albumineuse, quelques uns devraient être très gros ou au moins légèrement cristalloïdes, à peu près comme les globules du blanc d'œuf coagulé; mais c'est ce qui n'a pas lieu; on trouve d'ailleurs que dans ce dépôt les globules ne sont pas de grosseurs aussi généralement égales que dans la levure ordinaire, ce qui serait encore favorable à la supposition d'une organisation; car on conçoit que dans un ferment produit à l'aide d'un temps plus long, les globules doivent être d'âges plus différens.

J'ai fait la même expérience avec un flacon que j'avais préalablement rempli d'acide carbonique: la fermentation s'est développée un peu plus tardivement, mais du reste le dépôt obtenu avait à peu près les mêmes apparences microscopiques.

On sait, d'après M. Thenard, que les jus de fruits mûrs et en général les liqueurs qui éprouvent la fermentation

vineuse, abandonnent des dépôts jouissant des mêmes propriétés que la levure (Ann. de Ch. an 11). On sait encore qu'une dissolution de sucre à laquelle on a mêlé du blanc d'œuf, peut, moyennant une température d'environ 35 degrés soutenue pendant un certain temps, éprouver la fermentation vineuse et produire un dépôt de levure.

D'après ces analogies, j'ai pensé que de pareils dépôts devaient offrir sous le miscroscope les mêmes traces d'organisation que celles de la levure de bière ; j'ai en conséquence opéré diverses fermentations en vases clos, notamment sur le jus de groseilles, le jus de raisin, celui de prune, ainsi que sur une dissolution de sucre mêlée de blanc d'œuf, liquides qui avaient été filtrés avant d'être introduits dans leurs appareils respectifs, et en examinant au microscope les dépôts obtenus, j'ai reconnu que chacun de ces dépôts se composait en grande partie (1) de globules analogues à ceux de la levure de bière, résultats qui, comme on le voit, s'accordent d'une manière remarquable avec les observations de M. Thenard.

Tous ceux qui s'occupent habituellement de la fermentation en grand, notamment les brasseurs et les distillateurs d'eau-de-vie de grain, savent que malgré tout le soin qu'ils apportent à leurs opérations, les résultats en sont extrêmement variables ; ces irrégularités mêmes seraient encore favorables à l'hypothèse que la fermentation vineuse est provoquée par des corps doués de la vie,

(1) Indépendamment des globules, on distinguait dans certains dépôts quelques autres corps; comme par exemple des cristaux dans le dépôt fourni par le jus de raisin, et des flocons amorphes dans celui qu'avait produit l'expérience avec l'albumine.

car qui ne sait de combien de manières différentes de pareils corps peuvent être affectés.

On sait, d'après M. Thilorier, que l'acide carbonique peut devenir concret, par un certain degré de refroidissement, et qu'à cet état de condensation sa température est bien inférieure à celle de la congélation du mercure (1). Cet habile et ingénieux expérimentateur ayant eu l'obligeance de mettre à ma disposition une certaine quantité de son acide solidifié, j'ai mêlé celui-ci avec de la levure sèche réduite en poudre très fine; cette levure, quoiqu'elle ait dû se trouver ainsi exposée à une température excessivement basse, c'est-à-dire de 60° cent. et peut-être plus au dessous de zéro, n'en a pas été moins propre à décomposer ensuite le sucre aussi activement que de la poudre de levure semblable qui n'avait pas été soumise au refroidissement.

Depuis peu j'ai fait geler par une température de 5° cent. de la levure fraîche délayée d'une certaine quantité d'eau, et j'ai reconnu également qu'après ce refroidissement elle pouvait agir sur les dissolutions de sucre comme de la levure fraîche ordinaire.

Résumé.

J'ai pris connaissance des principaux ouvrages qui traitent de la fermentation vineuse, dans aucun je n'ai vu que l'on ait proposé d'essayer l'emploi du microscope pour étudier les phénomènes dont elle dépend (2).

---

(1) Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, 12 octobre 1835.

(2) Leuwenhoek, en 1680, avait déjà vu à l'aide du microscope

Cet essai, comme on a pu en juger par les recherches qui viennent d'être exposées, était utile, puisqu'il a fourni plusieurs observations nouvelles et dont il résulte principalement, 1° que la levure de bière, ce ferment dont on fait tant usage et que par cette raison il convenait d'examiner d'une manière particulière, est un amas de petits corps globuleux susceptibles de se reproduire, conséquemment organisés, et non une substance simplement organique ou chimique, comme on le supposait; 2° que ces corps paraissent appartenir au règne végétal et se régénérer de deux manières différentes, et 3° qu'ils semblent n'agir sur une dissolution de sucre qu'autant qu'ils sont en état de vie : d'où l'on peut conclure que c'est très probablement par quelque effet de leur végétation qu'ils dégagent de l'acide carbonique de cette dissolution et la convertissent en une liqueur spiritueuse.

Je ferai remarquer en outre que la levure considérée comme une matière organisée mérite peut-être l'attention des physiologistes en ce sens, 1° qu'elle peut naître et se développer dans certaines circonstances avec une grande promptitude, même au sein de l'acide carbonique, comme dans la cuve des brasseurs; 2° que

---

que la levure de bière était composée de globules dont il attribuait l'origine à ceux des farines employées dans la confection du moût de bière; mais cette observation, dont je n'ai eu d'ailleurs connaissance que plus d'un an après la présentation de mon Mémoire à l'Académie, n'a pas conduit son auteur au point le plus important, qui était de savoir que les globules sont capables de germer et de végéter dans le moût de bière pendant sa fermentation. Voyez Mémoire de M. Turpin, dans les Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 20 août 1838, p. 396.

son mode de régénération présente des particularités d'un genre qui n'avait pas été observé à l'égard d'autres productions microscopiques composées de globules isolés, et 3° qu'elle ne périt point par un refroidissement très considérable non plus que par la privation d'eau.

Pour terminer enfin, j'ajouterai que la question anciennement proposée par l'Institut paraît être maintenant résolue d'après les résultats dont je viens de rendre compte et divers autres que pendant les années 1835 et 1836 j'ai communiqués à la Société Philomathique (1), car ils conduisent à cette conclusion que généralement les fermens, du moins ceux qui produisent la fermentation vineuse à la manière de la levure, sont composés de corps organisés microscopiques très simples, et que les matières auxquelles ils font subir cette fermentation sont des substances purement chimiques, puisque ce sont, comme on le sait, le sucre et les composés qui s'y rapportent.

Nouvelle Pissette;

PAR A. LEVOL.

Je me sers pour laver les filtres d'une pissette fort simple qui me paraît avoir quelques avantages sur celles que l'on emploie ordinairement, et que par cette raison je vais décrire. Elle se compose d'un petit tube droit,

(1) Voir le journal l'Institut, numéros 158, 159, 164, 165, 166, 167, 185 et 199.

rétréci à son extrémité supérieure, l'autre étant engagée dans le bouchon du flacon où se trouve l'eau, à la manière ordinaire ; mais j'y ajoute un tube courbé en siphon, dont l'une des branches plonge jusqu'au fond du flacon, et l'autre reste dehors. Il est évident qu'alors l'appareil étant renversé, l'écoulement aura lieu suivant la hauteur de la colonne d'eau, sous la pression atmosphérique, et pourra être accéléré si l'on souffle par la branche extérieure du siphon. Ce petit appareil, qui permet aussi d'employer l'eau chaude, a été récemment recommandé dans les leçons de l'École des Mines.

Jours.	9 heures du matin.			Midi.			3 heures du soir.			9 heures du soir.			Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.				
1	757,10	+16,8		756,89	+19,7		756,18	+20,0		755,05	+17,2		+20,9	+13,0	Très nuageux.	O.
2	752,75	+16,4		752,61	+16,7		752,09	+16,0		752,54	+14,1		+17,8	+13,3	Pluie.	S. S. O.
3	755,80	+15,4		755,61	+18,0		752,50	+19,0		751,81	+15,2		+20,4	+11,9	Couvert.	S. O.
4	750,62	+15,4		750,69	+18,2		750,90	+19,4		753,54	+12,6		+20,3	+11,9	Couvert.	O.
5	754,39	+19,1		754,03	+20,4		753,55	+20,0		754,12	+14,7		+21,1	+ 9,5	Nuageux.	S.
6	755,45	+12,6		755,66	+15,4		755,78	+17,0		759,07	+12,9		+18,0	+11,7	Couvert.	N.
7	761,85	+13,5		761,44	+16,3		761,06	+16,2		760,78	+13,7		+17,1	+10,6	Nuageux.	O. N. O.
8	761,65	+11,3		762,09	+13,1		761,92	+13,7		763,13	+11,1		+14,3	+ 8,3	Nuageux.	N. O.
9	763,32	+11,3		762,41	+14,2		761,02	+16,0		759,41	+13,9		+16,7	+ 8,4	Couvert.	N. O.
10	755,91	+16,9		751,45	+17,7		749,40	+20,3		747,18	+15,5		+21,9	+ 7,5	Nuageux.	S. S. E.
11	744,60	+15,5		744,63	+16,4		745,15	+17,0		746,62	+12,5		+17,9	+12,2	Couvert.	S. O.
12	747,05	+16,5		746,64	+15,6		746,18	+16,8		746,35	+11,8		+19,0	+ 8,6	Couvert.	S.
13	749,67	+12,5		750,15	+16,2		750,23	+17,9		751,31	+13,2		+18,6	+10,0	Couvert.	S. O.
14	755,37	+16,5		755,95	+16,5		755,48	+19,7		755,80	+15,5		+20,0	+10,7	Couvert.	S. O.
15	752,15	+18,2		751,51	+18,5		750,41	+20,1		751,11	+16,5		+21,0	+12,1	Couvert.	S. S. O.
16	753,45	+19,0		754,01	+21,8		754,21	+21,9		755,14	+18,4		+23,0	+15,1	Très nuageux.	O. S. O.
17	755,19	+20,4		754,55	+24,5		753,56	+25,5		751,52	+22,0		+26,7	+14,5	Nuageux.	S.
18	749,15	+20,9		748,18	+24,5		749,01	+22,0		752,42	+16,0		+26,0	+14,5	Quelques nuages.	S. S. E.
19	756,51	+16,8		756,51	+18,9		756,46	+20,7		758,09	+16,1		+21,1	+13,5	Nuageux.	O.
20	755,94	+16,2		755,52	+16,8		754,61	+18,8		753,97	+17,5		+19,9	+12,9	Couvert.	S. S. O.
21	752,18	+19,1		752,91	+18,9		753,06	+19,7		754,41	+16,2		+20,3	+13,3	Couvert.	S. E.
22	757,32	+16,7		757,35	+20,1		757,32	+20,7		759,20	+16,7		+21,9	+11,1	Très nuageux.	S. O.
23	761,71	+16,5		760,93	+20,2		760,06	+20,9		758,69	+17,9		+22,1	+11,1	Nuageux.	E. N. E.
24	755,90	+22,2		755,58	+26,1		754,95	+27,7		755,87	+25,4		+28,9	+11,7	Serein.	E.
25	757,54	+20,7		758,45	+19,6		758,06	+20,2		757,41	+17,2		+21,7	+16,0	Couvert.	S. S. O.
26	756,53	+19,7		756,75	+19,8		757,50	+15,9		758,49	+16,3		+20,7	+13,3	Pluie.	S. S. O.
27	759,08	+17,8		758,51	+19,3		757,76	+20,6		757,50	+17,9		+21,9	+13,2	Eclaircies.	S. E.
28	755,69	+16,6		755,67	+16,4		755,45	+17,2		755,75	+13,0		+18,3	+12,0	Pluie.	O. N. O.
29	756,21	+13,1		756,41	+18,2		756,58	+18,4		757,60	+12,9		+19,8	+10,9	Nuageux.	O. N. O.
30	757,21	+15,7		756,55	+20,1		755,82	+19,3		755,25	+15,6		+20,8	+ 9,7	Très nuageux.	S. O.
1	756,48	+14,9		756,09	+17,0		755,42	+17,8		755,11	+14,1		+18,9	+10,7	Moyenne du 1er au 10.	Pluie en centimètres
2	751,71	+17,2		751,54	+18,9		751,31	+20,0		752,08	+15,9		+21,3	+12,4	Moyenne du 11 au 20.	Cour. 8,107
3	756,97	+17,8		756,94	+19,9		756,68	+20,1		756,99	+16,7		+21,6	+12,4	Moyenne du 21 au 30.	Terrasse . . . 7,453
	755,05	+16,6		754,86	+18,6		754,47	+19,3		754,75	+15,6		+20,6	+11,8	Moyennes du mois	+16,25

Recherches sur la Nature de l'Acide Urique;

PAR MM. F. WOEHLER ET J. LIEBIG.

TRADUIT PAR HORACE DEMARÇAY.

Il n'existe aucun corps dans la chimie organique qui fixe à un plus haut degré que l'acide urique l'attention de ceux qui se livrent à l'étude de la chimie et de la physiologie.

La connaissance exacte de sa nature intéresse vivement la physiologie, qui le retrouve comme produit d'excrétion des animaux de tous les ordres. Elle est également importante pour le médecin qui rencontre l'acide urique comme cause secondaire d'une des maladies les plus douloureuses. Sans des notions positives sur cet acide, nous ne pouvons déterminer le rôle qu'il joue dans l'organisation. L'étude la plus approfondie de ses caractères chimiques peut seule nous indiquer un moyen de détruire dans l'individu, sans emploi d'agens mécaniques, un corps qui y devient l'origine d'une maladie.

Ces recherches montreront que l'acide urique est pour la chimie organique d'une importance bien plus grande encore; ses transformations innombrables établissent le caractère particulier de cette partie de la science, car en opposition avec la chimie inorganique, il se distingue par une mutabilité sans bornes. L'acide urique seul donne naissance à une variété à peine supposable de nouvelles combinaisons tout-à-fait merveilleuses par leurs propriétés, il nous amène tout naturellement à des con-

séquences jusqu'ici impossibles à prévoir sur la liaison que possèdent entre elles beaucoup d'autres matières.

La constitution, les caractères chimiques de ces nouvelles substances originaires de l'acide urique, répandent une vive lumière sur une vaste série de combinaisons depuis long-temps connues, sur un grand nombre de phénomènes restés jusqu'ici dans l'obscurité. Considérer toutes ces actions comme particulières à l'acide urique et à ses produits de décomposition, serait contraire à tous les faits, nous y devons voir la manifestation des mêmes forces qui s'exercent sur tous les autres corps. Ces combinaisons seront reproduites dans leurs propriétés caractéristiques de mille manières différentes, ce sont de nouveaux anneaux dans cette chaîne infinie brisée en tant d'endroits. Rappelons-nous le cyanogène, l'oxamide, l'aldehyde, ils ne restèrent isolés que peu d'instans; de quelque côté que nous tournions maintenant nos yeux, nous rencontrons soit eux, soit des corps qui leur ressemblent. Ce rapprochement a déjà eu lieu pour un de ces produits, l'acide allantoïque; il en arrivera de même pour les autres corps que nous avons à décrire.

La philosophie chimique conclura de nos recherches, que la production dans nos laboratoires de toutes les matières organiques, en tant qu'elles n'appartiennent plus à l'organisation, est non seulement probable, mais encore certaine. Nous ferons du sucre, de la salicine, de la morphine. Nous ne connaissons pas, il est vrai, quelles voies conduisent à ce résultat, car les premiers principes, ceux d'où ces substances dérivent, nous sont encore inconnus, mais nous les découvrirons. Nous n'avons pas affaire à des corps dont la composition re-

pose sur des conjectures, nous savons d'une manière positive de quels élémens ils sont composés, en quelle proportion, nous savons qu'ils résultent de forces qui nous sont connues.

Nous sentons combien les recherches que nous donnons ici sont incomplètes, nous voyons combien il reste de questions à résoudre, mais nous sommes sur la voie qui conduit à cette solution. La quantité des produits, la complication des phénomènes qu'amène le passage de l'un à l'autre par des causes auparavant ignorées, doivent être considérées comme les raisons principales de l'imperfection de notre travail.

Parmi les expériences précédentes sur l'acide urique, expériences dont nous regardons l'histoire comme connue, aucune ne nous semblait plus propre à nous éclairer sur la nature de cette substance, que sa distillation sèche. Décomposé par cette voie, l'acide urique fournit une quantité considérable d'acide cyanurique et d'urée. Tous deux, quoique non sublimables, se déposent par sublimation, ce qui prouve qu'ils ne sont pas des produits de décomposition directe, mais qu'ils proviennent de combinaisons intermédiaires. L'urée peut être produit par l'influence d'une haute température sur l'acide cyanurique et sur l'ammoniaque; mais l'acide cyanurique lui-même a pu provenir de l'urée décomposé. On pourrait donc admettre que l'acide urique est une combinaison d'urée, dans laquelle cette dernière substance se transforme à une certaine température en acide cyanurique et en ammoniaque. Par une chaleur encore plus forte l'acide cyanurique transformé en acide cyanique hydraté, reformerait de l'urée avec l'ammoniaque. Ces

considérations, ainsi que la liaison physiologique existant entre l'urée et l'acide urique, nous ont déterminés à supposer, car jusqu'ici ce n'est qu'une supposition, que l'urée préexiste dans l'acide urique, dans un même sens et aussi obscur, qu'on peut considérer l'amygdaline comme une combinaison d'huile d'amandes amères. Cette hypothèse nous conduisit à chercher à décomposer par l'action des corps oxidans une ou plusieurs des combisons supposées contenues dans l'acide urique, afin d'obtenir les autres libres et isolées.

Réactions de l'acide urique avec le peroxide de plomb.

Nous choisîmes comme corps oxidant le peroxide pur de plomb, nous promettant de son emploi de l'avantage, car le plomb est facile à séparer des matières à étudier. L'acide urique était parfaitement pur; il avait été extrait des excrémens de serpens.

Nous en formâmes avec de l'eau une bouillie claire, échauffâmes jusqu'à l'ébullition, et ajoutâmes peu à peu du peroxide de plomb pulvérisé très fin. Une réaction réciproque se développe aussitôt, de l'acide carbonique se dégage avec effervescence, la masse s'épaissit beaucoup s'il n'y a pas d'eau, et la couleur du peroxide disparaît. On continue à ajouter de ce dernier, avec la précaution de toujours chauffer et de renouveler fréquemment l'eau jusqu'à ce que le mélange montre, en prenant une teinte constante de chocolat, qu'il y a un petit excès de peroxide. On filtre alors à chaud, et on lave le filtre à plusieurs reprises par l'eau bouillante.

La liqueur filtrée, incolore, dépose par le refroidisse-

ment une grande quantité de cristaux durs, brillans, incolores ou à peine colorés en jaune. C'est l'acide allantoïque, c'est-à-dire la même substance trouvée dans la liqueur allantoïque de la vache, nous la nommerons dès à présent allantoïne. L'eau-mère donne par l'évaporation une nouvelle quantité de cristaux.

Evaporées sur le bain-marie à consistance sirupeuse, les dernières liqueurs qui ont donné de l'allantoïne déposent, en se refroidissant, de longs cristaux prismatiques, c'est de l'urée. Généralement ils sont encore jaunâtres, et contiennent encore un peu d'allantoïne qui a cristallisé avec eux, mais il est facile de les séparer de cette dernière par l'alcool ou même déjà par l'eau froide.

La masse blanche en laquelle le peroxide de plomb s'est transformé est de l'oxalate de plomb. Il est facile d'en séparer de l'acide oxalique pur. Il suffit pour cela de bien laver le dépôt et de le couvrir d'eau à travers laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré.

Les produits de la décomposition de l'acide urique sont donc : de l'allantoïne, de l'urée, de l'acide oxalique et de l'acide carbonique. Nous nous sommes convaincus qu'ils étaient les seuls. L'emploi du peroxide de manganèse donne lieu à des produits plus compliqués sur lesquels nous reviendrons plus tard.

Avant de répondre à cette question, jusqu'à quel point cette décomposition s'accorde-t-elle avec la composition élémentaire connue de l'acide urique, comment doit-on l'en déduire? nous devons examiner avec plus d'attention les caractères et la composition de l'allantoïne.

Il nous eût été difficile de prouver l'identité de l'allan-

toïne provenant de l'acide urique avec celle tirée de la liqueur allantoïque, s'il ne nous fût heureusement resté une petite quantité de cette dernière allantoïne, destinée précédemment à l'analyse élémentaire. L'identité eût été d'autant plus difficile à constater, que les analyses anciennes, par des causes maintenant faciles à apprécier, donnaient un résultat inexact. Outre l'accord parfait pour les caractères physiques, nous obtînmes, en répétant l'analyse de cette allantoïne, juste la même composition que possédait le corps provenant de l'acide urique, et cette rectification des premières analyses vint d'autant plus à propos, que sans elle l'allantoïne retirée de l'acide urique eût long-temps compté dans la science comme une substance particulière.

L'allantoïne forme des prismes incolores très clairs; leur forme primitive est un rhomboèdre. Ils sont durs; leurs faces sont très brillantes. Nous avons obtenu des cristaux de trois lignes de long et de demi-ligne à une ligne d'épaisseur. Elle est sans goût et sans action sur la teinture de tournesol.

160 parties d'eau à + 20° n'en dissolvent qu'une d'allantoïne, mais cette substance est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude et cristallise par le refroidissement. Quoique rejetant à un autre moment l'examen de ses caractères chimiques, nous devons mentionner ici ses réactions avec les bases. Comme Gmelin l'avait déjà fait remarquer, elle ne forme avec celle-ci aucune combinaison où elle mérite le nom d'acide, c'est ce qui nous a fait changer son nom. L'oxide d'argent seul forme exception. L'allantoïne forme avec lui une combinaison blanche, pulvérulente, qu'on obtient en mêlant une dissolution

bouillante d'allantoïne avec du nitrate d'argent, et ajoutant ensuite de l'ammoniaque goutte à goutte tant qu'il se forme un précipité. Tous les acides étendus décomposent cette combinaison en séparant l'allantoïne.

Les alcalis caustiques la transforment à une haute température en ammoniaque et en acide oxalique. La manière la plus simple d'observer la réaction est de l'effectuer par l'eau de baryte. Dissout-on de l'allantoïne dans de l'eau de baryte bouillante, il se dégage de l'ammoniaque, et il se forme un précipité blanc d'oxalate de baryte. Par une ébullition prolongée, toute l'allantoïne est ainsi décomposée. Elle se comporte exactement de même avec l'acide sulfurique ; seulement ici il se forme de l'acide carbonique et de l'oxide de carbone au lieu d'acide oxalique, et l'ammoniaque produite se combine à l'acide.

L'analyse de l'allantoïne a donné les résultats suivans :

1° 0,768 gr. d'allantoïne ont donné 0,265 d'eau = 2,83 pour cent d'hydrogène.

0,768 d'allantoïne ont donné 0,850 d'acide carbonique = 30,60 pour cent de carbone.

2° 0,4905 d'allantoïne ont donné 0,194 d'eau = 4,39 pour cent d'hydrogène.

0,4905 d'allantoïne ont donné 0,542 d'acide carbonique = 30,55 pour cent de carbone.

3° 0,461 gr. d'allantoïne ont donné 0,163 d'eau = 3,92 pour cent d'hydrogène.

0,461 gr. d'allantoïne ont donné 0,506 d'acide carbonique = 30,35 pour cent de carbone.

Vingt-deux essais dans lesquels le mélange d'acide carbonique et d'azote provenant de la combustion a été

analysé, donnent pour le rapport de ces deux gaz = 2 : 1. On en conclut pour l'allantoïne cette composition :

	I.	II.	III.
Carbone	30,60	30,55	30,35
Azote	35,45	35,40	35,16
Hydrogène	3,83	4,39	3,92
Oxigène.....	30,12	29,66	30,57

correspondant à la composition théorique suivante :

		En cent parties.	
4 at.	carbone.....	305,74	30,66
4	azote.....	354,08	35,50
6	hydrogène ...	37,44	3,75
3	oxigène.....	300,00	30,09
1 at.	allantoïne.	997,26	100,00

Sa composition est donc exprimée par la formule $C^4 N^4 H^6 O^3$. On peut la considérer comme une combinaison de 4 atomes de cyanogène avec 3 atomes d'eau. Il lui manque les élémens de 3 atomes d'eau pour devenir de l'oxalate d'ammoniaque. Dans la décomposition que nous avons mentionnée par l'acide sulfurique, ces 3 atomes d'eau sont assimilés. On pourrait aussi considérer l'allantoïne comme un oxalate d'ammoniaque contenant un équivalent de cyanogène à la place d'un atome d'eau = $N^2 H^6 C^2 O^5 + N^2 C^2$.

Pour déterminer le poids atomique de l'allantoïne, nous avons analysé sa combinaison avec l'oxide d'argent.

0,409 de la combinaison ont laissé 0,166 d'argent. Le poids atomique de l'allantoïne est d'après cela 1889.

0,427 de la combinaison ont laissé 0,173 d'argent;

0,850 ont laissé 0,348 d'argent ; on en tire le poids atomique 1882. D'après la formule $C^4 N^4 H^6 O^2$, 1 atome d'allantoïne pèse 997,189 : ainsi, 2 atomes = 1994,378.

L'allantoïne dans sa combinaison avec l'oxide d'argent contient donc :

— 2 at. allantoïne.....	= 1994,378
1 at. d'eau.....	= 112,4
Poids atomique de l'allantoïne dans le sel	1882.

100 parties de la combinaison d'allantoïne et d'oxide d'argent contiennent ainsi 43,44 d'oxide d'argent, et 1 atome d'eau y est remplacé par un atome du même oxide.

Nous avons brûlé, pour confirmer cette composition, 1,287 de la combinaison avec de l'oxide de cuivre. Ils nous ont donné 0,231 d'eau et 0,843 d'acide carbonique.

Dans une seconde analyse, 1000 gr. ont fourni 0,660 d'acide carbonique et 0,170 d'eau.

La composition théorique est donc :

			Calcul.	Résultat.	
8 at.	carbone....	611,48	18,34	18,111	18,249
8	azote.....	708,16	21,24	20,973	21,102
10	hydrogène..	62,40	1,88	1,993	1,888
5	oxigène....	500,00	15,00	15,483	15,321
1	oxide d'arg..	1451,61	43,54	43,440	43,440
1 at.	combinaison	3333,65	100,00	100,000	100,000

Lorsque la composition de l'allantoïne eut été fixée, il devint facile d'expliquer sa formation et la marche de la décomposition de l'acide urique par le peroxide de plomb. Si l'on admet que l'urée est celui de tous les produits qui préexiste dans l'acide urique, et qu'on retranche

de 1 équivalent d'acide urique $= C^{10} N^8 H^8 O^6$
1 équivalent d'urée $= C^2 N^4 H^8 O^2$

il reste $C^8 N^4 O^4$

ce qui représente les élémens de 4 atomes de cyanogène et de 4 atomes d'oxide de carbone.

On pourrait dès lors se représenter l'acide urique comme une combinaison d'urée avec un corps composé de cyanogène et d'oxide de carbone, lequel corps se décompose sous l'influence du peroxide de plomb en acide oxalique et allantoïne. Le peroxide abandonne 2 atomes d'oxigène aux 4 atomes d'oxide de carbone, et donne ainsi naissance à 2 atomes d'acide oxalique ($= 4C + 6O$) qui se combinent à 2 atomes d'oxide de plomb formés. Mais les 4 atomes de cyanogène assimilent ici 3 atomes d'eau ($= C^4 N^4 + H^6 O^3$), et forment 1 atome d'allantoïne $= C^4 N^4 H^6 O^5$.

La comparaison de cette combinaison de cyanogène et d'oxide de carbone avec le gaz chloroxicarbonique (phosgène), en rend l'existence plus vraisemblable. En effet, elles auraient une composition analogue ; seulement, un équivalent de chlore serait remplacé par un demi-équivalent de cyanogène. Nous avons tenté quelques expériences pour former et isoler cette combinaison cyanoxicarbonique hypothétique, mais sans arriver à aucun résultat satisfaisant.

Quant à ce dégagement d'acide carbonique qui se développe surtout au commencement de la réaction, c'est évidemment un produit secondaire qui résulte de la décomposition de l'oxalate de plomb par le peroxide, et de celle du carbonate formé par l'acide urique encore présent.

Quoique aucune liaison bien évidente n'existe encore entre la formation de l'allantoïne par décomposition de l'acide urique et la présence de cette même substance dans la membrane allantoïque, il est pourtant probable que ce rapport existe; de même qu'on pourrait expliquer la formation des calculs d'oxalate de chaux qui se forment quelquefois dans l'état maladif des organes urinaires par une altération du même acide.

De tous les produits dénombrés dans la décomposition de l'acide urique, l'acide oxalique, l'allantoïne et l'urée, les deux premiers, il est facile de le prouver, ne préexistent pas comme tels dans l'acide. Quant à l'existence de l'urée dans ce corps, les expériences que nous allons décrire en seront des preuves aussi nouvelles que convaincantes.

On peut donc se représenter l'acide urique comme une combinaison analogue au nitrate ou à l'oxalate d'urée, quoique plus intime, dans laquelle existe un acide inconnu jusqu'à présent, et vraisemblablement impossible à isoler, dont la composition serait exprimée par la formule $C^8 N^4 O^6$ ou par $Cy^4 + C^4 O^4$.

La séparation de l'urée dans cette décomposition par le peroxide de plomb, est due sans contredit à la nouvelle forme qu'a prise cet acide particulier que nous représentons comme existant dans l'acide urique, en s'emparant de 2 atomes d'oxigène.

D'ailleurs il était facile de voir que l'oxide et le peroxide de plomb ne devaient pas être sans influence sur la décomposition nouvelle que pourrait éprouver ce corps, quelque forme qu'il eût; il était certain, au contraire, que

cette forte base contribuerait vivement à la formation de l'acide oxalique.

Ajoutons-nous à 1 atome d'acide urique 3 atomes d'eau et 2 atomes d'oxigène, et faisons-nous tout-à-fait abstraction de l'action de l'oxide, nous avons toujours devant nous les trois mêmes combinaisons :

Urée.	$C^2\ N^4\ H^8\ O^2$	1 at. acide urique	$C^{10}\ N^8\ H^8\ O^6$
Acide oxaliq.	$C^4\ \ \ O^6$	3 at. d'eau. . . .	$H^6\ O^3$
Allantoïne. .	$C^4\ N^4\ H^6\ O^3$	2 at. d'oxigène. .	O^2
	$C^{10}\ N^8\ H^{14}\ O^{11}$		$C^{10}\ N^8\ H^{14}\ O^{11}$

Dans cette supposition, l'apparence de deux combinaisons est surtout vraisemblable, de l'urée devient libre et il se forme une combinaison

d'acide oxalique....	$C^4\ \ \ O^6$
et d'allantoïne.....	$C^4\ N^4\ H^6\ O^3$
	$C^8\ N^4\ H^6\ O^9$

ou bien de l'allantoïne se sépare et on obtient une combinaison

d'acide oxalique.	$C^4\ \ \ O^6$
et d'urée.....	$C^2\ N^4\ H^8\ O^2$
	$C^6\ N^4\ H^8\ O^8$

Ces deux hypothèses sont la clef de tous les phénomènes jusqu'à présent si obscurs de l'action de l'acide nitrique sur l'acide urique. Une des combinaisons contient les élémens de 2 atomes d'acide oxalique avec 1 atome d'urée ; l'autre renferme ceux de 2 atomes d'acide oxalique, 1 atome d'allantoïne $C^4\ N^4\ H^6\ O^5$ et de 1 atome

d'eau. Les réactions de ces corps prouveront qu'ils ne contiennent ni acide oxalique, ni urée, ni allantoïne; les élémens y sont groupés sous une forme toute nouvelle; de telle sorte que dans plusieurs cas ils reviennent à deux de ces produits, mais sans qu'on puisse en conclure avec raison leur préexistence. Nous avons donné le nom d'*acide oxalurique* à l'un de ces corps qui contient les élémens de l'acide oxalique et de l'urée, celui d'*alloxane* au second qui renferme ceux de l'allantoïne et de l'acide oxalique.

Action de l'acide nitrique sur l'acide urique.

Nous avons pour but limité de développer dans les expériences suivantes les modifications qu'éprouve l'acide urique lorsqu'on le met en contact avec l'acide nitrique. Nous décrirons ainsi les phénomènes des décompositions et leurs différens produits.

L'étude approfondie de la nature et des caractères de ces nouveaux corps sera l'objet d'un nouveau travail.

Les substances qui résultent de l'action de l'acide nitrique sur l'acide urique, changent suivant la température et la concentration de l'acide. L'acide nitrique étendu fournit des produits très variés; à un certain degré de concentration, il ne donne qu'une seule substance cristalline.

Phénomènes généraux de la décomposition de l'acide urique par l'acide nitrique.

Si l'on jette de l'acide urique sec dans de l'acide nitri-

que très étendu et échauffé, il se manifeste bientôt une vive effervescence, il se dégage un gaz incolore à peine mêlé de vapeurs rutilantes, qui consiste en volumes égaux d'azote et d'acide carbonique. Continuant à ajouter de l'acide urique tant que l'acide nitrique exerce une action, on obtient une liqueur incolore ou à peine jaunâtre; soumise à l'évaporation, elle laisse voir par places une faible effervescence; évaporée elle prend peu à peu une couleur pelure d'ognon; et si on la laisse refroidir à ce point, elle dépose des cristaux transparens, durs, très peu solubles dans l'eau froide. Si l'on continue l'évaporation après les avoir séparés, la liqueur se colore davantage, sa réaction acide, qui jusqu'au dépôt de ces cristaux avait diminué, augmente de même maintenant, et il reste enfin un sirop qui donne des cristaux de nitrate et d'oxalate d'ammoniaque, et de nitrate d'urée.

La réaction que présente cette dissolution avec l'ammoniaque caustique est surtout remarquable; elle a été observée pour la première fois par le docteur Proust de Londres, dans ses belles recherches.

Si l'on ajoute à la dissolution complète et refroidie de l'acide urique de l'ammoniaque en excès, la liqueur reste incolore; souvent elle dépose en se refroidissant des flocons gélatineux ou des groupes d'aiguilles concentriques jaunes ou rouges; lorsqu'on neutralise la dissolution encore chaude, elle prend une couleur pourpre qui disparaît au bout de quelque temps. L'ammoniaque est-elle ajoutée seulement lorsque la liqueur est devenue par l'évaporation couleur pelure d'ognon, celle-ci passe au pourpre foncé. La liqueur est-elle exactement neutre, ou ne contient-elle qu'un faible excès d'ammoniaque, elle dépose

des groupes de cristaux mordorés, vert de cantharide, brillans, analogues à ceux de la combinaison découverte par Proust, et nommée par lui *pourprate d'ammoniaque*. Ces cristaux sont la plupart du temps mêlés d'une poudre orange. L'ammoniaque a-t-elle été employée en excès, ou la dissolution était-elle très chaude, la couleur rouge disparaît, on n'obtient pas de cristaux verts, mais il se sépare par le refroidissement ou une poudre rouge de chair, ou un précipité cristallin de même couleur.

Une dissolution d'acide urique dans l'acide nitrique étendu, neutralisée par l'ammoniaque, redevient acide par l'évaporation ; on remarque alors dans la liqueur une effervescence provenant d'acide carbonique pur qui se dégage ; évaporée jusqu'à un certain point de concentration, elle donne dans tous les cas par le refroidissement un sel d'ammoniaque en aiguilles jaunes groupées concentriquement. Ce sel est l'oxalurate d'ammoniaque.

Met-on à froid dans l'acide nitrique du poids spécifique de 1,425 de l'acide urique sec, une vive effervescence se développe au bout de quelque temps, on remarque, comme avec l'acide étendu, un fort dégagement d'acide carbonique, on voit en outre de l'acide nitreux, et lorsque tous les gaz sont partis, le liquide se prend tout entier en une bouillie de petits cristaux transparens. L'eau-mère qui les enveloppe contient de l'ammoniaque. Une douce chaleur détermine un dégagement d'azote pur. La masse ne contient rien que de l'ammoniaque, et les cristaux qui sont de l'alloxane pure.

Si l'on prend dans cette expérience un grand excès d'acide nitrique et qu'on le fasse bouillir avec les cristaux, il se forme par le refroidissement de longs cris-

taux étroits, prismatiques ou feuilletés, qui offrent la plus grande ressemblance avec l'acide oxalique.

Par l'emploi de l'acide nitrique à 1,55, il se forme aussi de l'alloxane, mais une partie de l'acide urique éprouve d'autres modifications, de petites masses de cet acide deviennent brunes ou noires, comme carbonisées, et la substance colorante qui se développe ici devient difficile à enlever aux cristaux.

La substance nommée pourprate d'ammoniaque se dissout dans l'eau et lui donne une magnifique couleur rouge, une addition de potasse rend la dissolution bleu-violet, par l'ébullition elle devient incolore en dégageant de l'ammoniaque. Les acides précipitent de cette dissolution alcaline des paillettes brillantes, blanches ou jaunâtres, connues sous le nom d'*acide pourprique*.

Hors du contact de l'air, l'acide pourprique se dissout sans coloration dans l'ammoniaque caustique; au contact de l'oxigène, la liqueur devient pourpre, et dépose par le refroidissement des cristaux brillans, vert-doré.

Ce sont ces phénomènes que nous nous sommes proposé de décrire et d'expliquer.

Alloxane.

On mêle pour préparer ce corps de l'acide nitrique fumant, le plus concentré, avec l'acide ordinaire, de manière à obtenir une liqueur de 1,45 à 1,5 de poids spécifique, on la verse dans une capsule de porcelaine très évasée, et on y ajoute peu à peu par petites portions la moitié de son poids d'acide urique pur et sec qu'on mêle au liquide avec le plus grand soin. A chaque addi-

tion, on attend l'effervescence, et on laisse refroidir avant d'ajouter de nouvel acide urique.

On obtient ainsi par le refroidissement une bouillie blanche presque solide de cristaux brillans, transparens.

On verse cette masse sur une brique bien poreuse ou sur du papier plié; il reste au bout de vingt-quatre heures une poudre blanche tout-à-fait sèche, facile à purifier par des cristallisations répétées. A cet effet, on couvre les cristaux déposés dans une capsule de porcelaine de leur poids d'eau et on échauffe jusqu'à dissolution complète; on abandonne après la filtration la liqueur dans un endroit chaud où elle dépose peu à peu des cristaux incolores, transparens, d'un éclat adamantin et d'un volume considérable.

L'alloxane cristallise dans l'eau sous deux formes différentes, par le refroidissement d'une dissolution saturée à chaud on obtient des cristaux très volumineux, mais très efflorescens, qui contiennent une grande quantité d'eau de cristallisation; les cristaux qui se forment dans une dissolution chaude sont au contraire toujours anhydres et ne s'effleurissent pas. Il est donc avantageux pour se procurer de l'alloxane pure de la faire cristalliser dès la première fois à l'état anhydre.

Le système de cristallisation de l'alloxane hydratée est trimétrique (prisme droit à base rectangulaire), comme la baryte sulfatée, et a pour forme primitive un rhomboctaèdre. Les cristaux offrent, surtout après avoir été conservés quelque temps, un éclat nacré très remarquable; on les obtient facilement d'un pouce de dimension. L'alloxane anhydre cristallise dans la forme du pyroxène,

dans le système diémoédrique (cinquième système cristallin). Sa forme primitive est un prisme oblique à base rhomboïdale. Les cristaux se présentent sous la forme d'octaèdres rhomboïdaux tronqués sur les angles. Ils sont d'un éclat vitreux, transparens, et sont loin de devenir aussi volumineux que les cristaux hydratés.

L'alloxane est très soluble dans l'eau; sa dissolution colore la peau en pourpre au bout de quelque temps et lui donne une odeur nauséabonde particulière; elle rougit le papier de tournesol, mais perd cette propriété par la présence d'une base, quoiqu'il ne se forme alors aucun sel. Les carbonates de chaux et de baryte ne sont pas décomposés par la dissolution d'alloxane. On peut faire bouillir l'oxide de plomb avec elle sans qu'il éprouve d'altération; dans le sens que nous attachons aux propriétés d'un acide, l'alloxane n'en est pas un.

Après l'addition de l'eau de baryte en excès, la dissolution reste claire et incolore, mais au bout de quelques heures elle dépose des cristaux blancs, brillans, solubles dans l'eau chaude et qui se reforment par le refroidissement. Un excès d'eau de chaux forme aussitôt avec la dissolution d'alloxane un précipité blanc cristallin, soluble dans une grande quantité d'eau.

Mêlée avec les sels d'oxidule de fer, l'alloxane n'y cause d'abord aucune précipitation, mais le liquide se colore en bleu-indigo intense. Cette réaction ne laisse aucun doute sur l'identité de l'alloxane avec la substance décrite par Brugnatelli sous le nom d'*acide érythrique*. La préparation de cette substance s'était perdue, aucun chimiste après lui n'avait pu la reproduire, car il avait oublié de marquer le point de concentration

de son acide. Le plus ou moins de concentration de celui-ci n'a par le fait aucune influence nuisible sur la formation de la substance, mais par l'emploi d'un acide faible il se forme simultanément d'autres produits qu'il est impossible de séparer. Le nom d'acide érythrique donne une idée fausse de la nature de ce corps, c'est ce qui nous a engagé à le remplacer par un plus convenable.

On pouvait penser de prime abord que les produits résultant de l'action de l'acide nitrique sur l'acide urique pouvaient se former de deux manières différentes, soit par introduction d'oxigène appartenant à l'acide nitrique, de telle façon que l'azote de ce dernier ou ses derniers degrés d'oxidation n'y prenaient aucune part, soit, au contraire, par l'entrée des oxides de l'azote dans les nouvelles combinaisons. C'est ce qui était présumable pour l'alloxane, mais des expériences directes viennent détruire d'une manière absolue cette supposition.

L'alloxane échauffée avec de l'acide sulfurique et du cuivre métallique, ne dégage pas une trace d'oxide d'azote ou d'acide nitreux, et une décomposition particulière que ce corps éprouve avec le peroxide de plomb nous montre de quelle manière il a été formé.

Une dissolution d'alloxane doucement échauffée avec du peroxide de plomb dégage de l'acide carbonique pur, après l'issue de l'opération on obtient un magma blanc de carbonate de plomb ne contenant que des traces d'oxalate. La liqueur filtrée ne contient pas un atome de plomb, mais donne par l'évaporation des cristaux d'urée, mêlés d'une quantité à peine pondérable d'une poudre blanche, qui n'est dans aucun cas qu'un produit accidentel.

Les produits principaux de la décomposition de l'alloxane sont donc de l'urée et de l'acide carbonique.

Nous avons déterminé la composition de l'alloxane de la manière ordinaire. Brûlée avec l'oxide de cuivre, elle a donné dans trois expériences de l'azote et de l'acide carbonique dans la proportion de 1 à 4. Nous contrôlâmes l'analyse du mélange de gaz obtenu dans la combustion par la détermination directe de l'urée renfermant, comme nous l'avons dit plus haut, tout l'azote de l'alloxane, quand on la décompose par le peroxide de plomb.

1,523 gr. d'alloxane nous ont donné 0,585 d'urée : 100 parties en contiennent donc 38,41 d'azote et 17,96 d'oxigène.

1° 0,6535 d'alloxane (les cristaux transparens anhydres) ont donné 0,151 d'eau et 0,717 d'acide carbonique.

2° 0,611 de la même alloxane ont donné 0,674 d'acide carbonique et 0,145 d'eau.

3° 0,650 d'alloxane desséchée (provenant des cristaux hydratés) ont donné 0,733 d'acide carbonique et 0,137 d'eau.

4° 0,6455 de cette même alloxane ont donné 0,150 d'eau et 0,711 d'acide carbonique.

5° 0,720 de cette même alloxane ont donné 0,166 d'eau et 0,799 d'acide carbonique.

Ces analyses donnent en 100 parties :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone...	30,38	30,18	30,636	30,415	30,439
Azote.....	17,96	17,96	17,960	17,960	17,960
Hydrogène.	2,57	2,48	2,636	2,560	2,550
Oxigène...	49,09	49,38	48,768	49,065	49,051
	100,00	100,00	100,000	100,000	100,000

La composition théorique de ce corps est donc :

8 at.	carbone....	611,480	30,34
4	azote.....	354,080	17,55
8	hydrogène..	49,918	2,47
10	oxigène....	1000,000	49,64
		2015,478	100,00

Les cristaux hydratés de l'alloxane quand on les échauffe manifestent le même phénomène que le sulfate de zinc: Ils se transforment en laissant dégager de l'eau en une aggrégation de petits cristaux d'alloxane anhydre.

Ils s'effleurissent très vite dans un lieu chaud, de même que dans le vide, ils deviennent opaques et blancs, mais sans tomber en poussière.

3,236 ont perdu à 100° 0,840 d'eau = 25,9 pour cent.

2,00 ont perdu dans le vide sur l'acide sulfurique 0,54 = 27 pour cent.

1,25 échauffés dans le vide ont perdu 0,340 = 27,2 pour cent.

10 gr. ont perdu échauffés dans le vide 2,600 d'eau = 26 pour cent.

Ces déterminations prouvent que l'alloxane hydratée consiste en

1 at. d'alloxane..	2015,478	74,95
6 d'eau.....	674,880	25,05
	2690,358	100,00

Par la chaleur, les cristaux d'alloxane se colorent faiblement en rouge, même à + 100°, ce qui semble prouver dans le corps une altération qui, sans être appréciable par l'analyse, explique peut-être la perte plus considérable qu'ils ont soufferte dans deux déterminations. Si l'alloxane contenait 7 atomes d'eau, on eût dû obtenir 28 pour cent.

La formation de l'alloxane par la décomposition de l'acide urique nous semble très facile à expliquer. Retranchant de sa formule les élémens de 1 atome d'eau, il nous reste $C^8 N^4 H^6 O^9$; ce qui représente les élémens de deux atomes d'acide oxalique $2C^2 O^3$, et ceux de 1 atome d'allantoïne $C^4 N^4 H^6 O^3$. 2 atomes d'oxigène provenant de l'acide nitrique sont entrés dans l'acide urique; d'un côté, l'urée est devenue libre; de l'autre, l'acide $C^8 N^4 O^4$.

Cet acide	C^8	N^4	O^4
2 at. oxigène			O^2
4 at. d'eau		H^8	O^4
forment de l'alloxane	C^8	N^4	H^8 O^{10}

L'acide nitrique est passé à l'état d'acide nitreux; l'urée et l'acide nitreux se décomposent réciproquement, comme l'expérience nous l'a appris depuis long-temps, en nitrite d'ammoniaque et en acide cyanique libre. Le nitrite d'ammoniaque se décompose à une douce chaleur en azote pur et en eau, l'acide cyanique se décompose

avec les élémens de l'eau en ammoniaque et en acide carbonique. Le nitrite d'ammoniaque donne deux équivalens d'azote, l'acide cyanique deux équivalens de gaz acide carbonique. Il doit donc se dégager volumes égaux de ces deux gaz, et il doit rester dans la dissolution une certaine quantité d'ammoniaque, savoir : cette portion qui s'est formée par décomposition de l'acide cyanique. Tous les phénomènes qui accompagnent cette décomposition prouvent d'une manière irrécusable l'exactitude de cette explication. Ils démontrent aussi, nous le croyons, avec une même force, la préexistence de l'urée dans l'acide urique, car autrement il serait impossible d'expliquer ce dégagement à volumes égaux d'azote pur et d'acide carbonique, et la présence de l'ammoniaque dans la dissolution.

Si dans cette décomposition l'acide nitrique est en grand excès, en même temps que le nitrite d'ammoniaque se décompose en azote et en eau, une portion de ce sel est détruite par l'acide nitrique qui se combine avec l'ammoniaque pendant que l'acide nitreux séparé se dégage en bulles d'un rouge foncé.

Alloxantine.

Nous avons dit que la dissolution de l'acide urique s'opère dans l'acide nitrique étendu avec les mêmes phénomènes que dans l'acide concentré, mais que la liqueur dépose après une douce évaporation des cristaux durs, transparens, incolores ou légèrement colorés en jaune ; ce sont ces cristaux que nous nommons *alloxantine*.

L'alloxantine est très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante, quoique lentement, elle s'en sépare presque complétement sous forme cristalline. Elle rougit d'une manière sensible les couleurs végétales bleues, même après cinq ou six cristallisations successives, et néanmoins elle manque de tous les caractères d'un acide, car elle ne peut venir en contact avec les bases sans être décomposée.

Une dissolution d'alloxantine donne par une addition d'eau de baryte un épais précipité d'un beau violet qui devient blanc par l'ébullition du liquide et disparaît ensuite; un excès de baryte donne un précipité du plus beau blanc. Sa réaction avec le nitrate d'argent est un caractère aussi remarquable, car il se forme, dès que les deux dissolutions viennent en contact, un précipité noir d'argent métallique, sans qu'il se précipite en même temps autre chose, sans qu'il se dégage aucun gaz. La liqueur séparée par filtration de l'argent métallique donne un précipité blanc par l'eau de baryte. La réaction de l'alloxantine avec l'acide sélénieux est analogue à celle qu'offre le nitrate d'argent, une dissolution chaude donne aussitôt un précipité rouge de sélénium réduit.

Dans un air contenant de l'ammoniaque gazeuse, l'alloxantine rougit, ses cristaux deviennent opaques, à + 100° ils n'éprouvent aucune perte, à une plus haute température ils abandonnent de l'eau.

Nous avons analysé l'alloxantine provenant de la dissolution de l'acide urique dans l'acide nitrique. La substance qui a servi pour la première analyse avait été recristallisée une fois, les portions qui servirent pour la

seconde et pour la troisième avaient été soumises à deux et trois cristallisations successives.

La combustion avec l'oxide de cuivre nous donna de l'azote et de l'acide carbonique dans le rapport de 1 : 4 ; ainsi pour 8 atomes de carbone l'alloxantine contient 4 atomes d'azote.

	Alloxantine.	Eau.	Acide carbonique.
I.	0,506	0,142	0,565
II.	0,7975	0,230	0,872
III.	0,819	0,234	0,904
IV.	0,812	0,228	0,893

Ces analyses donnent en 100 parties les proportions suivantes :

	I.	II.	III.	IV a).
Carbone.....	30,858	30,339	30,46	30,41
Azote.....	17,669	17,669	17,66	17,66
Hydrogène...	3,111	3,200	3,18	3,10
Oxigène.....	48,362	48,798	48,70	48,83
	100,000	100,000	100,00	100,00

qui correspondent à la composition théorique :

8 at.	carbone.....	611,48	30,16
4	azote.....	354,08	17,46
10	hydrogène...	62,39	3,96
10	oxigène.....	1000,00	49,32
		2027,95	100,00

Lorsque l'alloxantine se forme dans la décomposition de l'acide urique par l'acide nitrique étendu, 1 atome d'oxigène seulement, au lieu de 2, s'est joint aux élé-

mens de l'acide $C^8 N^2 O^4$, qui, combiné à l'urée, constitue l'acide urique. Il s'est donc formé de l'acide hypotrique $N^2 O^4$, lequel se décompose au contact de l'eau en acide nitreux et en acide nitrique, de sorte que par rapport au dégagement d'azote et d'acide carbonique, les phénomènes que nous avons développés à propos de l'alloxane se représentent, mais pourtant avec une différence. Car dans le cas de l'alloxane, l'acide nitreux et l'urée se rencontrent à atomes égaux, de façon qu'ils se décomposent mutuellement sans qu'il reste d'urée. Avec l'acide nitrique étendu, il se forme de l'acide hyponitrique, car l'acide nitrique ne perd qu'un atome d'oxigène, il doit donc rester dans la liqueur une certaine quantité d'urée indécomposée. Il suffit pour se convaincre qu'il en est réellement ainsi, d'évaporer la dissolution à consistance de sirop et d'y ajouter de l'acide nitrique, il se dépose alors une quantité de cristaux de nitrate d'urée. Comparées quant à leur composition, l'alloxane et l'alloxantine nous offrent une ressemblance extraordinaire. Les deux substances contiennent les mêmes élémens en mêmes quantités, à l'hydrogène près; encore pour ce dernier, la différence n'est-elle que d'un équivalent que l'alloxane renferme de moins. Les circonstances dans lesquelles ces corps se produisent rendent d'autres rapprochemens très vraisemblables.

Nous sommes, en effet, parvenus à transformer facilement l'alloxane en alloxantine, et réciproquement l'alloxantine en alloxane, en traitant l'alloxane par des agens désoxidans, ou l'alloxantine par des corps oxidans.

Fait-on passer, par exemple, un courant d'hydrogène

ée, coufuré à travers une dissolution passablement concen-
e hypée d'alloxane, la liqueur se trouble aussitôt, il se
e l'eaorme un précipité jaune de soufre pur, qui se rassem-
par le après quelque temps en masses épaisses. Bientôt
que, près il se dépose une poudre blanche, cristalline, et
de pour peu que la dissolution d'alloxane ait été un peu
e dconcentrée, elle se prend en une bouillie épaisse de
reucristaux d'alloxantine.

u'il Le précipité traité par l'eau bouillante s'y dissout,
l'uhormis le soufre, et la liqueur filtrée donne par le re-
hyfroidissement une riche quantité d'alloxantine pure en
d'cristaux blancs, transparens.

Nous nous sommes non seulement convaincus de l'i-
dentité de cette alloxantine avec celle provenant de l'a-
cide urique par les réactions, mais nous avons dissipé
tous les doutes par une analyse de cette substance, ana-
lyse désignée parmi celles qui précèdent par la lettre *a*.

On obtient de même l'alloxantine en ajoutant un peu d'acide muriatique à l'alloxane et y plaçant un morceau de zinc métallique. Il se dépose au bout de quelques heures une quantité considérable d'alloxantine en croûte cristalline, et par une seule cristallisation la substance est purifiée d'oxide de zinc.

Le chlorure d'étain précipite de même d'une dissolution d'alloxane de l'alloxantine.

Si d'autre part on dissout l'alloxantine dans l'eau bouillante, et si on ajoute à la dissolution quelques gouttes d'acide nitrique, on remarque une légère effervescence, et le dégagement des produits de décomposition de cet acide évaporé jusqu'à consistance d'un sirop peu épais, la liqueur se prend en une masse blanche

cristalline, qui, redissoute dans l'eau, donne par l'évaporation spontanée des cristaux d'alloxane incolores, transparens et très réguliers. La quatrième et la cinquième analyse de celles que nous avons données pour l'alloxane prouvent l'identité de cette substance avec celle préparée directement par l'acide urique et l'acide nitrique concentrés.

L'alloxantine ne donne naissance à aucun autre produit; la liqueur ne contient pas d'ammoniaque, en un mot, il ne se forme que de l'alloxane.

Dans ce passage de l'alloxantine en alloxane, on observe une réaction que nous ferons remarquer provisoirement, car c'est la clef qui nous explique la formation d'un des produits les plus remarquables de l'acide urique.

Ajoute-t-on de l'ammoniaque à une dissolution chaude d'alloxantine, elle devient pourpre, mais la couleur disparaît par l'action de la chaleur ou au bout de quelque temps par le refoidissement.

L'ammoniaque ne cause avec l'alloxane qu'une coloration à peine sensible.

Lorsqu'on n'ajoute l'acide nitrique à l'alloxantine que goutte à goutte, on remarque, en en saturant de temps en temps une partie par l'ammoniaque et échauffant un peu, que la dissolution se colore en pourpre de plus en plus intense. Ainsi après l'addition d'une certaine quantité d'acide nitrique, puis d'ammoniaque, elle devient d'un pourpre tellement foncé, qu'elle perd sa transparence, mais si l'acide a été employé au delà d'une certaine proportion, la liqueur a perdu cette propriété.

Nous avons dit plus haut qu'une dissolution d'acide

urique dans l'acide nitrique étendu, traitée immédiatement par l'ammoniaque, ne se colore pas en pourpre ou perd cette teinte d'elle-même, mais que la même dissolution, soumise pendant quelques minutes à l'ébullition, ou même chauffée doucement, prend alors avec l'ammoniaque une couleur pourpre foncée, et donne une quantité considérable de ces beaux cristaux vert de cantharide du pourprate d'ammoniaque de Proust. Mais on ne les obtient plus si on a chauffé au delà d'un certain temps, la dissolution perd même la propriété de se colorer avec l'ammoniaque. Ces phénomènes proviennent, comme on le voit facilement, d'une même cause ; la dissolution de l'alloxantine, traitée par une quantité donnée d'acide nitrique et d'ammoniaque, fournit beaucoup de ces mêmes cristaux verts, mais il ne s'en forme pas du tout si par un excès d'acide toute l'alloxantine a été transformée en alloxane.

Nous avons déjà mentionné qu'une dissolution d'alloxantine colore en noir le nitrate d'argent, le précipité est de l'argent métallique qui, abandonnant à l'alloxantine son oxigène, l'a transformée en alloxane.

Dans les différentes cristallisations de l'alloxantine, principalement dans celle que fournit la dissolution de l'acide urique dans l'acide nitrique étendu, il reste une eau-mère qui dépose un acide cristallisé en longues aiguilles semblables à celles de l'acide oxalique. Plus tard nous décrirons cet acide.

Acide thionurique.

Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfureux à une dissolu-

tasse correspondant à 21, et 19 pour cent de carbone. Nous fixâmes ensuite entre le tube de chlorure de calcium et l'appareil à potasse un tube contenant du peroxide de plomb, qui en passant au blanc nous démontra l'absorption de l'acide sulfureux.

1° 0,834 ont donné 0,368 d'eau, et 0,523 d'acide carbonique.

2° 0,708 brûlés avec du chromate de plomb ont donné 0,309 d'eau, et 0,472 d'acide carbonique.

3° 1,012 brûlés avec l'oxide de cuivre ont fourni 0,447 d'eau, et 0,676 d'acide carbonique. Ces résultats donnent pour 100 parties :

	I.	II.	III.
Carbone.....	17,39	18,432	18,24
Azote.....	25,17	26,682	26,44
Hydrogène.....	4,90	4,848	4,90
Oxigène.....	24,01	21,508	21,89
Acide sulfurique...	28,53	28,530	28,53
	100,00	100,000	100,00

Nombres qui correspondent à la composition suivante :

8 at.	carbone.....	611,480	17,40
10	azote.....	885,200	25,19
26	hydrogène.....	162,233	4,68
8	oxigène.....	800,000	23,78
2	acide sulfurique..	1002,320	28,95
		3461,233	100,00

Les expériences qui suivent fournissent des données suffisantes pour déterminer la composition de l'acide

contenu dans ce sel. Si l'on mêle une dissolution d'acétate de plomb avec une dissolution bouillante du sel ammoniacal, il se forme un précipité gélatineux qui se change par le refroidissement en fines aiguilles blanches ou roses groupées concentriquement. C'est le sel de plomb correspondant au sel d'ammoniaque.

Dissous dans l'acide nitrique chaud, ce sel est détruit; la matière organique se décompose avec effervescence, l'oxide de plomb et l'acide sulfurique devenus libres se combinent. Le résidu, évaporé au bain-marie, est-il traité par l'eau, celle-ci ne contient ni plomb, ni acide sulfurique, ce qui est une forte preuve en faveur de l'hypothèse qui supposerait dans le sel l'acide sulfurique et l'oxide de plomb, juste en proportion convenable pour former du sulfate neutre de plomb.

Quand on prépare le thionurate de plomb, il reste en dissolution de l'acétate d'ammoniaque. Il est facile par la détermination du rapport de l'azote au carbone dans le sel de plomb, de voir combien d'azote, c'est-à-dire combien d'ammoniaque a été remplacée par l'oxide de plomb.

Brûlé avec l'oxide de cuivre, le sel de plomb donne de l'azote et de l'acide carbonique dans la proportion de 1 : 2,67; ainsi par atome, 8 atomes de carbone pour 6 atomes d'azote. L'analyse du sel ammoniacal a donné les deux gaz dans la proportion de 8 à 10 : le sel contient par conséquent 4 atomes d'azote, ou 2 équivalens d'oxide d'ammonium remplacés ainsi par 2 atomes d'oxide de plomb. La combustion du sel de plomb a donné en outre pour 1,2445 de sel, 0,494 d'acide carbonique, et 0,117 d'eau.

Nous avons alors pour la composition du sel de plomb anhydre :

			Calcul.	Analyse.
8 at.	carbone.....	611,480	10,92	10,95
6	azote.....	531,126	9,49	9,51
10	hydrogène.....	62,397	1,11	1,04
6	oxigène.....	600,000	10,74	»
2	acide sulfurique..	1002,320	17,91	»
2	oxide de plomb...	2789,000	49,83	»
		5596,317	100,00	

Et pour celle de l'acide :

			En cent parties.
8 at.	carbone.....	611,480	21,78
6	azote.....	531,120	18,93
10	hydrogène.....	62,397	2,22
6	oxigène.....	600,000	21,37
2	acide sulfurique...	1002,320	35,70
1 at.	d'acide thionurique anhydre	2807,317	100,00
	2 at. d'eau.....	224,960	7,42
	Acide hydraté....	3032,277	

Le thionurate de chaux donne par l'analyse le même poids atomique. C'est un sel qu'on obtient sous forme de courts prismes, fins et satinés, en mêlant des dissolutions chaudes de thionurate d'ammoniaque et de nitrate de chaux. 1 gr. de ce sel a donné 46,94 de sulfate de chaux. Il consiste donc en :

		Calcul.	Résultat.
1 at.	acide thionurique.. 2807,317	79,8	80,5
2 at.	chaux..... 712,040	20,2	19,5
	3519,357	100,0	100,0

Le sel de zinc forme de petites agrégations de cristaux d'un jaune citrin; il est très peu soluble et se précipite bientôt lorsqu'on ajoute un sel de zinc à une dissolution de thionurate d'ammoniaque.

Une dissolution chaude du même sel donne avec le sulfate d'oxide de cuivre un précipité d'un brun clair, tirant sur le jaune, qui est évidemment du protoxide de cuivre; par l'action de la chaleur, il se dissout complétement en un liquide d'un brun jaunâtre, et se sépare de nouveau tout-à-fait amorphe par le refroidissement.

Le thionurate d'ammoniaque mis en contact avec le nitrate d'argent y détermine bientôt la réduction de l'oxide métallique, et l'argent se dépose sur les parois du tube et forme miroir.

L'acide thionurique est facile à obtenir par décomposition de son sel de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré, par une douce évaporation il se dépose en une masse blanche cristalline, mais sans forme distincte. Il se maintient très sec à l'air; sa dissolution rougit vivement les couleurs végétales et possède une saveur fortement acide. Cette dissolution, préparée à froid et saturée d'ammoniaque, se prend en une masse de feuillets satinés, identiques avec le sel d'ammoniaque qui a servi à la préparation de l'acide; elle ne donne aucun précipité avec les sels de plomb et de baryte acidulés.

L'acide thionurique libre possède la faculté remarquable de se décomposer spontanément dans une dissolution bouillante en acide sulfurique et en uramile. Dès qu'on échauffe la dissolution, elle se trouble et se prend pendant l'ébullition en une masse soyeuse d'uramile, tandis que l'acide sulfurique devient libre.

Le thionurate de baryte fraîchement précipité, même d'une dissolution assez étendue, présente une masse gélatineuse, qui devient après quelque temps opaque et cristalline. Par l'ébullition avec l'acide nitrique, ce sel donne du sulfate de baryte, sans qu'il reste après la décomposition d'acide sulfurique libre dans la liqueur; preuve de l'identité de ce sel quant à sa composition avec les thionurates d'ammoniaque et de plomb.

La formation de cet acide aux dépens de l'alloxane et de l'acide sulfureux s'explique aisément. La formule de l'alloxane est :

$$C^8\ N^4\ H^8\ O^{10}$$

ajoutant 1 at. d'ammoniaque $N^2\ H^6$

et 2 at. d'acide sulfureux $2S\ O^2$

on a $C^8\ N^6\ H^{14}\ O^{10} + 2S\ O^2$

mais cette formule contient les élémens de 1 atome d'acide thionurique et de 2 atomes d'eau.

1 at. acide thionurique anhydre $C^8 N^6 H^{10} O^{12} S^2 = C^8 N^6 H^{10} O^6 + 2S O^5$

2 at. eau $H^4 O^2 + 2Aq$

$$C^8 N^6 H^{14} O^{14} S^2 = C^8 N^6 H^{10} O^6 + 2S O^5 + 2Aq$$

Nous avons mentionné plus haut qu'une dissolution d'alloxane saturée d'acide sulfureux donne par une douce évaporation de grands feuillets transparens, efflorescens, d'un corps très soluble dans l'eau. Ses réactions prouvent que ce n'est pas de l'acide thionurique; saturé par l'ammoniaque, il ne donne pas de ces beaux cristaux de thionurate d'ammoniaque, mais il se prend en une masse

élatineuse, transparente, rougeâtre, de la consistance e l'empois, qui est peu soluble dans l'eau.

La dissolution de l'alloxane bouillie avec de l'acide ılfureux en excès donne par le refroidissement des ristaux d'alloxantine. La présence de ce dernier corps ans la dissolution est facile à reconnaître, au commen- ement elle est précipitée en flocons blancs par l'eau de aryte, par une ébullition plus prolongée le précipité evient d'un violet de plus en plus foncé, propriété qui e perd si l'on fait chauffer trop long-temps.

Uramile.

On obtient l'uramile très pur en faisant bouillir quel- ues minutes l'acide thionurique libre ou le thionurate l'ammoniaque avec de l'acide sulfurique et hydrochlori- ue. Les dissolutions, même lorsqu'elles ne sont que peu oncentrées, se prennent à cette température en une ouillie d'une blancheur éclatante, qui consiste en ai- uilles brillantes d'une finesse extrême. Le magma est acile à laver, et diminue énormément de volume par la lessiccation.

On prépare de l'uramile d'une beauté remarquable en hauffant jusqu'à l'ébullition une dissolution de thion- ırate d'ammoniaque faite à froid, ajoutant une quantité onvenable d'acide hydrochlorique, maintenant ensuite e mélange à l'ébullition pendant quelques minutes et aissant refroidir; l'uramile se prépare alors très lente- ıent et cristallise en longues aiguilles, dures, brillantes, réunies comme les barbes d'une plume.

Cette substance, sèche et blanche, satinée, insoluble

dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, dont elle se sépare par le refroidissement.

Elle se dissout dans l'ammoniaque, les acides l'en précipitent sans altération. Par l'ébullition avec l'ammoniaque elle est décomposée, la liqueur devient jaunâtre et acquiert alors la propriété de se colorer en pourpre foncé, et de donner des aiguilles cristallines vertes. L'uramile ne contient pas d'acide sulfurique, il est décomposé avec effervescence par l'acide nitrique; la liqueur évaporée et saturée par l'ammoniaque devient pourpre comme la dissolution de l'acide urique dans l'acide nitrique. Il se dissout dans la potasse et l'acide sulfurique, les acides faibles le précipitent de la première dissolution, l'eau de la seconde.

Brûlé avec l'oxide de cuivre, l'uramile a donné de l'acide carbonique et de l'azote dans la proportion de 8 à 3; il contient donc 8 atomes de carbone pour 6 atomes d'azote.

Séché à l'aide de la chaleur, il prend une faible teinte rose.

		Eau.	Acide carbonique.
I.	$0^{gr},276$ ont donné	0,101	0,239
II.	$0^{gr},4765$	»	0,1625	0,563
III.	$0^{gr},572$	»	0,194	0,689
IV.	$0^{gr},6645$	»	0,220	0,8015
V.	$0^{gr},4725$	»	0,161	0,577

Ces résultats donnent pour 100 parties :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone..	32,95	33,23	33,40	33,51	33,34
Azote	28,91	28,91	28,91	28,91	28,91
Hydrogène	4,06	3,69	3,67	3,78	3,67
Oxigène..	34,08	34,17	34,02	33,80	34,08
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Ces nombres correspondent à la composition théorique :

8 at.	carbone.....	611,480	33,87
6	azote.....	531,120	29,43
10	hydrogène...	62,398	3,45
6	oxigène.....	600,000	33,25
1 at.	d'uramile	1804,998	100,00

Pour la première analyse, j'employai l'uramile séché à la température ordinaire, ce qui explique l'excès d'hydrogène et la perte de carbone. Ainsi quand ce corps se forme, 2 atomes de sulfate d'oxide d'ammonium se séparent des parties constituantes de l'acide thionurique.

1,917 de thionurate d'ammoniaque ont donné 0,902 d'uramile; d'après le calcul, on aurait dû obtenir presque 1 gr.; mais 1/10e environ reste en dissolution dans la liqueur acide et les eaux de lavage, on le prouve facilement par l'évaporation sur la lame de platine.

Acide dialurique.

Nous avons rapporté que l'alloxane en contact avec l'hydrogène sulfuré se transforme en alloxantine; cette dernière est aussi décomposée lorsqu'on fait passer un

courant prolongé d'hydrogène sulfuré à travers sa dissolution dans l'eau bouillante. Une nouvelle quantité de soufre se précipite, et la liqueur prend une réaction acide bien caractérisée.

Si après décomposition complète on la sature par le carbonate d'ammoniaque, il y a effervescence, et il se forme dans la liqueur claire une grande quantité d'un corps blanc, cristallin, semblable à ceux décrits plus haut, mais qui en diffère beaucoup par sa solubilité dans l'eau.

On obtient cette même combinaison en grande quantité, en dissolvant l'acide urique dans l'acide nitrique étendu, et traitant cette dissolution par le sulfure d'ammonium, avec la précaution de conserver une faible réaction acide. Le précipité contenant du soufre, est lavé, dissous dans l'eau bouillante, et traité par le carbonate d'ammoniaque, sa dissolution se coagule par le refroidissement en une masse cristalline d'une blancheur parfaite.

Si après avoir réduit l'alloxane par le zinc et l'acide muriatique, et avoir séparé les cristaux qui se sont formés, on traite la liqueur restante par le carbonate d'ammoniaque jusqu'à ce que l'oxide de zinc d'abord précipité se soit redissous, elle dépose au bout de quelque temps la même substance.

Le précipité blanc passe au rose en se desséchant à la température ordinaire, à + 100° il devient rouge de sang, sans perdre d'ammoniaque, il est très soluble dans l'eau bouillante et se sépare en grande partie par le refroidissement, surtout si l'on ajoute à la liqueur du carbonate d'ammoniaque. Sa dissolution précipite en

blanc les sels de baryte, les sels de plomb en flocons jaunes ; le précipité devient violet à l'air, les sels d'argent sont aussitôt réduits par elle.

Brûlé avec l'oxide de cuivre, cet acide a donné de l'acide carbonique et de l'azote dans la proportion de 8 : 3 (savoir, 428 d'azote pour 1054 d'acide carbonique).

1° 0,5095 de substance obtenue en traitant la dissolution d'acide urique par le sulfure d'ammonium et faisant cristalliser deux fois, ont donné 0,215 d'eau, et 0,542 d'acide carbonique.

2° 0,430 provenant des eaux-mères de la préparation de l'alloxantine par réduction de l'alloxane au moyen de l'hydrogène sulfuré, ont fourni 0,163 d'eau, et 0,5635 d'acide carbonique.

3° 0,377 ont donné 0,455 d'eau, et 0,404 d'acide carbonique.

	I.	II.	III.
Carbone ...	29,392	30,470	29,640
Azote.....	25,913	25,913	25,913
Hydrogène..	4,677	4,366	4,580
Oxigène	40,018	39,251	39,867
	100,000	100,000	100,000

Ces nombres correspondent à la formule :

8 at.	carbone.....	611,480	30,12
6	azote.....	531,120	26,11
14	hydrogène...	87,356	4,40
8	oxigène.....	800,000	39,37
1 at.	dialurate d'ammoniaque.	2029,956	100,00

Retranchant de cette formule 1 équivalent d'ammonia-

que, il reste $C^8 N^4 H^8 O^8$, d'après laquelle on peut considérer l'acide dialurique comme de l'alloxane qui a perdu 2 atomes d'oxigène, ou comme de l'alloxantine moins 1 atome d'oxigène et 1 atome d'eau.

Ce corps se dissout dans la potasse en dégageant de l'ammoniaque, les acides ne précipitent rien de cette dissolution.

Nous avons essayé d'isoler la substance particulière qui est combinée dans ce corps à l'ammoniaque, mais nos expériences prouvent qu'elle se décompose à l'état libre avec une extrême facilité en un grand nombre de produits que nous ne pouvons poursuivre faute de matière; nous décrirons pourtant les phénomènes que nous avons remarqués dans cette circonstance. Si l'on fait passer à travers une dissolution d'alloxane de l'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effet perceptible, la liqueur ne contient plus d'alloxantine, du moins il ne s'en sépare pas par le refroidissement, et l'eau de baryte, quand on empêche le contact de l'air, donne un précipité blanc, et non pas bleu comme avec l'alloxantine. Une partie de la liqueur saturée par le carbonate d'ammoniaque donne une quantité considérable du sel ammoniacal mentionné plus haut. Une autre partie de la même liqueur, à laquelle on ajoute de l'alloxane, donne après peu de temps des cristaux d'alloxantine. Il est clair ici que le corps en dissolution s'empare d'une partie de l'oxigène de l'alloxane et cause la transformation de tous les deux en alloxantine. C'est de quoi il est très facile de se convaincre en mêlant une dissolution d'alloxane à l'eau-mère qui provient de la préparation de l'alloxantine. Supposons qu'on ait changé l'alloxane en alloxantine par l'action de l'hydrogène sulfuré, une partie de

cette dernière se transforme en ce nouveau corps qui reste dissous après la cristallisation totale de l'alloxantine qui a lieu en quelques jours. Cette eau-mère donne en quelques minutes de nouveaux cristaux d'alloxantine par l'addition de quelques gouttes d'une dissolution d'alloxane.

La combinaison ammoniacale décrite plus haut est-elle arrosée sèche d'acide sulfurique étendu, celui-ci s'empare de l'ammoniaque, il reste un résidu d'une apparence à peine cristalline, qui se dissout dans les eaux de lavage et disparaît entièrement avant qu'on ait pu le purifier d'acide sulfurique. Les eaux de lavage déposent au bout de quelques heures des cristaux transparens et brillans d'alloxantine.

La liqueur purifiée par ébullition avec le carbonate de baryte de l'acide sulfurique et évaporée, donne une eau-mère qui, plusieurs heures après avoir reçu de l'acide nitrique, n'avait pas déposé de nitrate d'urée ; évaporée à l'air, elle se prenait en prismes transparens semblables à l'acide oxalique.

Il s'effectue donc ici une décomposition qui fournit encore d'autres produits.

La combinaison ammoniacale dissoute dans l'acide muriatique chaud, donne en refroidissant une quantité de cristaux très semblables à ceux de l'alloxantine, mais qui en diffèrent décidément par leur forme. Nous n'osons exprimer aucune opinion sur sa composition, car plusieurs analyses nous ont donné des différences sensibles pour la proportion d'hydrogène.

Mais nous pourrions prouver dans l'acide muriatique la présence de l'urée.

Nous fîmes une autre expérience pour séparer cet acide, que nous voulons nommer *dialurique*, de la combinaison ammoniacale, mais sans résultat favorable.

Après avoir saturé une dissolution bouillante d'alloxane par l'hydrogène sulfuré, et nous être assurés que toute la substance avait été transformée en ce nouveau produit, nous concentrâmes la dissolution dans une cornue hors du contact de l'air. Elle déposa par le refroidissement une croûte épaisse, blanche, opaque, de petites agrégations sur lesquelles on remarquait au soleil de petites faces brillantes, cette substance devint rouge en séchant. Elle est très peu soluble dans l'eau froide, possède une réaction et une saveur acide, réduit l'argent, donne avec la baryte un précipité violet, et avec le carbonate d'ammoniaque seulement au bout de quelque temps, un peu de sel ammoniacal; tous ces faits prouvent que le corps s'était, dans cette circonstance, déjà décomposé en partie.

Le fait-on dissoudre dans l'eau bouillante ou l'acide muriatique, on obtient des dissolutions refroidies des cristaux transparens du corps semblable à l'alloxantine; l'eau-mère ne réduit plus du tout ou à peine les sels d'argent, et par l'addition de l'ammoniaque et du nitrate d'argent, elle donne un précipité blanc qui, par l'action de la chaleur, devient pourpre foncé sans se réduire. Cette même eau-mère donne un précipité blanc avec l'eau de baryte.

La première eau-mère, celle qui couvre cette croûte, évaporée à part, donne de nouveaux cristaux, jaunes, opaques, durs, et plus tard des prismes transparens qui se comportent comme l'acide oxalique. Elle contient en

outre de l'ammoniaque. On voit d'après cela que les produits de la décomposition de ce corps sont très nombreux. La production d'ammoniaque et d'acide oxalique semble indiquer la formation d'alloxantine, mais nous n'avons pu en isoler.

Le précipité obtenu en ajoutant du chlorure de baryum au sel de plomb analysé précédemment, donna dans une analyse approximative 34 pour cent de baryte. Si l'ammoniaque eût été exactement remplacée par de la baryte, la combinaison eût dû contenir 36 pour cent de celle-ci. Ce résultat semble donc indiquer que dans cette circonstance aussi il y avait eu un commencement de décomposition.

Constitution des corps qui viennent d'être décrits.

Il est extrêmement difficile d'établir sur une base solide une hypothèse de la nature de l'alloxane, de l'alloxantine, etc., etc., etc., sans s'exposer à tomber dans de graves erreurs, mais nous devons faire remarquer certains rapports généraux entre leurs caractères.

Nous voyons dans l'alloxane un corps qui, sous l'influence de l'hydrogène sulfuré et des agens désoxidans, se transforme en un autre corps, l'alloxantine, dans lequel nous retrouvons l'hydrogène de l'acide hydrosulfurique.

La transformation peut avoir été opérée par une désoxidation partielle de l'alloxane; l'hydrogène a formé avec une partie de son oxigène de l'eau qui est restée combinée, ou bien l'alloxantine est une combinaison d'hydrogène et d'alloxane. Mais si l'on envisage non seu-

lement ces deux phénomènes, mais aussi les réactions de tous les autres produits, il devient presque impossible de soutenir cette dernière hypothèse, quelque lumière qu'elle répande sur d'autres substances organiques, sur l'indigo, par exemple, si elle venait à se vérifier.

Dans toutes ces combinaisons, il n'en est qu'une seule qu'il nous soit possible de suivre sans altération : c'est le corps hypothétique que nous avons supposé combiné à l'urée dans l'acide urique. C'est le composé $C^8 N^4 O^4$, que nous nommerons *urile*.

Voici les rapports qui existent entre ce corps et ceux que nous venons de décrire :

L'acide urique est $C^8 N^4 O^4$ + urée.

Lorsque l'acide urique se transforme en alloxane, 2 atomes d'oxigène se combinent à l'urile ; ce nouveau degré d'oxidation se combine à 4 atomes d'eau.

$$\left.\begin{matrix} C^8\ N^4\ O^4 \\ O^2 \end{matrix}\right\} + 4Aq = \text{alloxane } C^8\ N^4\ H^8\ O^{10}.$$

Lorsque l'alloxane devient de l'alloxantine, la moitié de cet oxigène conquis est séparé par les agens désoxidans.

L'alloxantine est

$$\left.\begin{matrix} C^8\ N^4\ O^4 \\ O \end{matrix}\right\} + 5Aq = \text{alloxantine } C^8\ N^4\ H^{10}\ O^{10}.$$

Traitant l'alloxantine par l'hydrogène sulfuré, nous lui enlevons tout l'oxigène dont l'alloxane s'était emparé.

Le dialurate d'ammoniaque est

$$\left.\begin{matrix} C^8\ N^4\ O^4 \\ O^4\ H^8 \end{matrix}\right\} + N^2\ H^6.$$

Nous remarquerons ici d'une manière expresse que nous ne supposons pas dans ces formules toute l'eau sous forme d'eau ; ainsi l'alloxantine au point d'ébullition de l'acide sulfurique en perd 15,4 pour cent, ce qui correspond assez exactement à 3 atomes, mais elle n'en peut perdre davantage sans se décomposer. Nous n'avons choisi cette formule que pour développer sa production.

Notre unique but dans ce moment, et c'est ce qu'il faut bien retenir, est de montrer que l'alloxantine et l'acide dialurique ne sont pas des combinaisons d'hydrogène, et la réaction que présente l'alloxane avec l'acide sulfureux semble prouver la vérité de cette hypothèse.

Le nouvel acide qui se forme ici contient comme acide hydraté les élémens de l'alloxane, de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque.

$$\left.\begin{matrix} C^8\ N^4\ O^4 \\ O^2 \\ O^4\ H^8 \end{matrix}\right\} \text{alloxane} + 2S\ O^2 \left\{\begin{matrix} = \text{acide thionurique} \\ C^8\ N^6\ H^{14}\ O^{10} + 2S\ O^2 = \\ C^8\ N^6\ H^{10}\ O^8 + 2S\ O^2 + \\ 2Aq. \end{matrix}\right.$$

$$N^2\ H^6 = 1 \text{ équiv d'ammoniaq.}$$

Nous avons dit que cet acide soumis isolé à l'ébullition se transforme en acide sulfurique libre, en eau et en un nouveau corps, et nous ne pouvons douter que l'acide sulfurique ne soit formé seulement au moment de la décomposition, que l'urile perde par conséquent les 2 atomes d'oxigène qu'il avait pris. Car si l'on fait fondre le sel ammoniacal avec de l'hydrate de potasse, le résidu

ne contient pas d'acide sulfurique, mais de l'acide sulfureux ; de plus, l'acide sélénieux est réduit à l'état de sélénium par une dissolution du même sel, preuve de l'existence de l'acide sulfureux comme tel, et non pas comme acide sulfurique.

La décomposition de l'acide thionurique qu'on fait bouillir tient donc à ce que le corps $C^8\ N^4\ O^6$ se réduit subitement en une nouvelle combinaison $C^8\ N^4\ O^4$; l'acide réduit, combiné à l'ammoniaque et à l'eau, se précipite sous forme cristalline.

$$\left.\begin{array}{lll} C^8\ N^4\ O^4 & & \text{urile} \\ N^2 & H^6 & \text{ammoniaq.} \\ & O^2\ H^4 & \text{eau} \end{array}\right\} = \text{uramile}\ C^8\ N^6\ H^{10}\ O^6$$

Ce corps est sans contredit un produit des plus remarquables. Car, comme on le voit facilement, il représente de l'acide urique dans lequel de l'ammoniaque et de l'eau sont substituées à l'urée, et toutes ses réactions s'accordent avec cette hypothèse.

Ce corps sec, mis en contact dans l'acide nitrique concentré, se décompose à l'instant, il ne se dégage pas d'acide carbonique, mais simplement de l'oxide d'azote mêlé d'acide nitreux. La liqueur se prend en une masse brillante, cristalline, d'alloxane pure, l'eau-mère contient du nitrate d'ammoniaque. Nous avons constaté avec le plus grand soin ce fait important, qui donne un contrôle sévère pour la composition. Le produit de l'action de l'acide nitrique donne de l'alloxantine avec l'hydrogène sulfuré, il se décompose avec le peroxide de plomb en urée et en acide carbonique, donne avec le sulfure d'ammonium du dialurate d'ammoniaque, en un mot, toutes

ses réactions nous le présentent comme de l'alloxane pure.

Il est évident qu'on pourra réformer de l'acide urique, si l'on parvient à changer l'ammoniaque de l'uramile en cyanate d'ammoniaque, c'est-à-dire en urée. Quelques expériences que nous avons faites pour transformer ce corps, dans l'acide cyanique gazeux, en acide urique, n'ont donné aucun résultat.

Les produits que nous venons de décrire possèdent, comme il est facile de le voir, un caractère tout particulier, ils ne peuvent être comparés à aucun corps connu, ce sont des types d'une classe à part de substances remarquables par les métamorphoses variées qu'elles éprouvent au contact des bases.

Mais ce ne sont pas là les seuls produits que fournisse la décomposition de l'acide urique par l'acide nitrique, il s'en forme encore deux autres que nous allons maintenant décrire.

Acide parabanique.

Lorsqu'on fait dissoudre à chaud de l'acide urique dans huit parties d'acide nitrique passablement concentré et fait évaporer après complet dégagement de gaz, la liqueur donne, à un certain point de concentration, des cristaux lamelleux, incolores, quelquefois toute la dissolution se prend en masse, parfois aussi les cristaux n'apparaissent qu'au bout de quelque temps. Ils constituent un nouvel acide particulier que nous nommons *acide parabanique*.

Si dans la préparation de l'alloxane on néglige de maintenir froid le mélange d'acides urique et nitrique, on

n'obtient pas une trace d'alloxane, mais à sa place des cristaux d'acide parabanique. Il suffit, pour avoir cet acide parfaitement pur, de faire sécher les cristaux sur une tuile bien poreuse et de le faire recristalliser une ou deux fois.

L'acide parabanique forme des prismes à six pans, incolores, transparens, d'une saveur très acide, qui rappelle tout-à-fait celle de l'acide oxalique; il est plus soluble dans l'eau que ce dernier; les cristaux ne s'effleurissent pas à l'air même à + 100°, ils conservent leur forme et leur transparence, mais prennent une teinte rose.

Il fond par l'action de la chaleur et se sublime en partie, une autre partie se décompose en dégageant de l'acide hydrocyanique. La dissolution de cet acide donne à froid avec le nitrate d'argent un précipité blanc, pulvérulent, qui augmente beaucoup par une addition mesurée d'ammoniaque, ce dernier formé est gélatineux. Brûlé avec l'oxide de cuivre, l'acide parabanique a donné de l'azote et de l'acide carbonique dans le rapport de 1 : 3.

		Eau.	Acide carbonique.
I.	0,631 ont donné	0,119	0,729
II.	0,4735 »	0,080	0,547
III.	0,4785 »	0,0785	0,551

Ces analyses donnent en cent parties :

	I.	II.	III.
Carbone.....	31,95	31,940	31,84
Azote.....	24,66	24,650	24,54
Hydrogène....	2,09	1,876	1,82
Oxigène.....	41,30	41,534	41,80
	100,00	100,000	100,00

Nombres qui correspondent à la composition théorique :

			En cent parties.
6 at.	carbone	458,61	31,91
4	azote.....	354,08	24,62
4	hydrogène....	24,91	1,73
6	oxigène.....	600,00	41,74
1 at.	acide parabanique	1437,60	100,00

Le sel d'argent préparé par précipitation à froid de l'acide avec le nitrate d'argent est insoluble dans l'eau chaude, soluble, comme la plupart des sels d'argent, dans l'ammoniaque et l'acide nitrique.

0,555 du précipité, préparé sans addition d'ammoniaque, ont donné 0,365 d'argent = 70,62 pour cent d'oxide d'argent ; ainsi le poids atomique de l'acide calculé pour 2 atomes d'oxide d'argent est 1207,8 ; c'est le poids atomique de l'acide cristallisé, moins 2 atomes d'eau qui ont été remplacés par 2 atomes d'oxide d'argent.

0,6115 du sel d'argent précipité par addition d'ammoniaque ont donné 0,399 d'argent = 70,064 d'oxide d'argent ; ce qui donne pour poids atomique 1240,6 et prouve l'identité des deux sels quant à leur composition.

Ces analyses semblent prouver que l'acide parabanique anhydre ne contient pas d'hydrogène et que sa composition est dans cet état exprimée par la formule

			Pour cent.
6 at.	carbone.....	458,64	37,81
4	azote.....	354,08	29,20
4	oxigène.....	400,00	32,99
1 at.	acide parabanique anhydre	1212,72	100,00

L'existence d'une pareille combinaison est certainement très remarquable, mais ses réactions présentent encore plus d'intérêt.

Nous ne pouvons décrire aucun autre parabanate que celui d'argent, la raison en est simple : l'acide mis en contact avec les bases solubles sous l'influence de la chaleur la plus douce, se transforme instantanément en un autre acide que nous avons déjà mentionné plusieurs fois sous le nom d'*acide oxalurique*.

Chauffé avec d'autres acides, l'acide parabanique ne paraît pas éprouver d'altération, non plus que sa dissolution aqueuse soumise à l'ébullition.

Acide oxalurique.

L'acide parabanique se dissout à froid aisément et en grande quantité dans l'ammoniaque caustique et donne une dissolution parfaitement neutre, qui, échauffée jusqu'à l'ébullition et abandonnée ensuite à elle-même, donne par le refroidissement un magma d'une parfaite blancheur, composé de petites aiguilles, c'est de l'oxalurate d'ammoniaque. Il se forme de même sans le secours de la chaleur, mais seulement au bout de quelque temps.

Le carbonate de chaux est décomposé à chaud avec effervescence par une dissolution aqueuse d'acide parabanique; il se forme de l'oxalurate de chaux qui reste dissous.

Nous avons dit au commencement de ce mémoire que la dissolution de l'acide urique dans l'acide nitrique, évaporée après saturation par l'ammoniaque, dépose à

un certain point de concentration des groupes étoilés de cristaux jaunes qui ne sont autre chose que de l'oxalurate d'ammoniaque. On l'obtient blanc et incolore en le traitant par le charbon animal.

L'acide oxalurique se forme encore lorsque l'ammoniaque et l'alloxantine se trouvent ensemble exposées au contact de l'air, et dans une foule d'autres circonstances que nous décrirons plus tard.

On l'obtient à l'état de pureté en ajoutant à une dissolution chaude concentrée de son sel d'ammoniaque de l'acide sulfurique ou nitrique et refroidissant aussi vite que possible. Il se dépose alors sous forme d'une poudre cristalline blanche, poreuse, qu'on purifie par le lavage. Cet acide est si peu soluble, que les autres acides le précipitent de la dissolution saturée à froid de son sel d'ammoniaque, sel lui-même très peu soluble, en une poudre blanche. La dissolution de l'acide oxalurique possède une saveur acide bien caractérisée, rougit les couleurs végétales et neutralise parfaitement les bases.

Un de ses caractères les plus frappans est la propriété que possèdent ses sels neutres dissous, de précipiter le nitrate d'argent en épais flocons blancs, qui se dissolvent dans l'eau bouillante sans altération et cristallisent en longues aiguilles soyeuses.

Cet acide, non plus que son sel ammoniacal, ne donne aucun précipité avec les dissolutions étendues des sels de chaux, mais si l'on ajoute un excès d'ammoniaque, il se forme un épais précipité blanc, gélatineux, soluble dans beaucoup d'eau.

Si l'on fait bouillir l'acide libre dans l'eau assez longtemps pour qu'il ne cristallise plus rien par le refroidis-

sement, il est complétement décomposé. La liqueur est très acide, elle donne d'abord par l'évaporation de l'oxalate d'urée pur, ensuite des cristaux d'acide oxalique pur aussi.

Brûlé avec de l'oxide de cuivre, cet acide a donné de l'azote et de l'acide carbonique dans le rapport de 1 : 3.

1° 0,580 gr. d'acide ont donné 0,579 d'acide carbonique et 0,163 d'eau.

2° 0,839 gr. d'acide ont donné 0,829 d'acide carbonique et 0,229 d'eau.

L'acide oxalurique contient donc pour 100 parties :

	I.	II.
Carbone.....	27,600	27,318
Azote.....	21,218	21,218
Hydrogène....	3,122	3,072
Oxigène.....	48,060	48,392
	100,00	100,000

Ces nombres correspondent à la composition théorique suivante :

			En cent parties.
6 at.	carbone.....	458,61	27,59
4	azote.....	354,08	21,29
8	hydrogène....	49,92	3,00
8	oxigène.....	800,00	48,12
1 at.	d'acide oxalurique	1662,61	100,00

Cette composition explique d'une manière bien simple la décomposition de l'acide pur qu'on fait bouillir avec de l'eau, car l'acide oxalurique hydraté contient les élémens de 2 atomes d'acide oxalique et de 1 atome d'urée.

2 at. acide oxalique = C^4 O^6
1 urée..... = C^2 N^4 H^8 O^2

1 at. d'acide oxalurique = C^6 N^4 H^8 O^8

L'analyse du sel d'argent prouve l'existence dans l'acide cristallisé d'un atome d'eau, atome qui se sépare dans la combinaison avec les bases.

L'oxalurate d'argent, préparé en mêlant une dissolution bouillante d'oxalurate d'ammoniaque et de nitrate d'argent, laissant refroidir et lavant les cristaux formés, brûle sans déflagrer en laissant de l'argent métallique.

			Pour cent.
0,820 d'oxalurate d'argent	0,373 d'argent	=	45,48
0,801 » »	0,364 »	=	45,44
1,000 » »	0,452 »	=	45,20

100 parties du sel contiennent ainsi 48,52 d'oxide d'argent, et le poids atomique de l'acide anhydre est = 1550,0.

Le même sel brûlé avec de l'oxide de cuivre a donné de l'azote et de l'acide carbonique dans les mêmes proportions que l'acide pur.

1° 1,220 gr. d'oxalurate d'argent ont donné 0,669 d'acide carbonique et 0,1435 d'eau.

2° 1,0275 du même sel ont donné 0,572 d'acide carbonique et 0,1225 d'eau.

L'oxalurate d'argent consiste ainsi en :

		Calcul.		Résultat.	
6 at.	carbone.....	458,61	15,20	15,18	15,39
4	azote.....	354,08	11,80	11,74	11,74
6	hydrogène...	37,44	1,24	1,30	1,28
7	oxigène.....	700,00	23,41	23,26	23,07
1	oxide d'argent	1451,61	48,35	48,52	48,52
1 at. d'oxalurate d'arg.		3001,74	100,00	100,00	100,00

La composition de l'acide oxalurique anhydre sera donc :

			En cent parties.
6 at.	carbone.....	458,61	29,59
4	azote.....	354,08	22,84
6	hydrogène...	37,44	2,41
7	oxigène.....	700,00	45,16
1 at. acide oxalurique anhydre		1550,13	100,00

L'oxalurate d'ammoniaque cristallise en aiguilles soyeuses, il est très soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide, chauffé à + 120° il ne perd rien de son poids.

Ce sel donne par la combustion un volume d'acide d'azote pour deux d'acide carbonique.

	Eau.	Acide carbonique.
0,678 ont donné	0,301	0,597
0,651 »	0,279	0,576

Ce qui fait pour 100 parties :

	I.	II.
Carbone....	24,334	24,462
Azote.....	28,255	28,255
Hydrogène..	4,932	4,750
Oxigène....	42,479	42,533
	100,000	100,000

Ces nombres correspondent à la formule

			En cent part.
6 at.	carbone.....	458,610	24,44
6	azote.....	531,120	28,29
14	hydrogène,..	87,356	4,65
8	oxigène.....	800,000	42,62
1 at. d'oxalurate d'ammoniaque		1877,086	100,00

Ou bien

1 at. d'acide oxalurique anhydre	=	1550,13
1 équivalent d'ammoniaque.....	=	214,47
1 équivalent d'eau.....	=	112,48
1 at. d'oxalurate d'ammoniaque.	=	1877,08

Par le mélange de dissolutions d'oxalurate d'ammoniaque et de chlorure de calcium, on obtient au bout de quelque temps des cristaux brillans, transparens, d'oxalurate de chaux qui est peu soluble. Avec un excès de chaux, l'acide forme un sel encore moins soluble qui se dépose sous forme d'un précipité grenu gélatineux (kœrnig gelatinœser). Ce sel se prépare en sursaturant l'acide oxalurique de chaux, ou ajoutant de l'ammoniaque caustique à l'oxalurate de chaux cristallisé. Le précipité

est soluble dans une grande quantité d'eau, et très soluble dans les acides étendus, même dans l'acide acétique.

Les acides oxalurique et parabanique peuvent résulter directement de l'acide urique ou de l'alloxane. Un atome d'acide urique prenant quatre atomes d'oxigène, peut se décomposer en urée, en acide carbonique ou acide parabanique.

1 at. d'acide urique	$C^{10}\ N^8\ H^8\ O^6$	1 at. urée	$C^2\ N^4\ H^8\ O^2$
	O^4	2 at. acide carbonique.	$C^2\ \ \ O^4$
	$C^{10}\ N^8\ H^8\ O^{10}$	1 at. acide parabanique.	$C^6\ N^4\ \ O^4$
			$C^{10}\ N^8\ H^8\ O^{10}$

L'alloxane chauffée avec un excès d'acide nitrique se décompose en acide carbonique, acide parabanique et eau, en prenant 2 atomes d'oxigène.

1 at. alloxane	$C^8\ N^4\ H^8\ O^{10}$	2 at. acide carbonique.	$C^2\ \ \ O^4$
	O^2	1 at. acide parabanique.	$C^6\ N^4\ \ O^4$
	$C^8\ N^4\ H^8\ O^{12}$	4 at. d'eau	$H^8\ O^4$
			$C^8\ N^4\ H^8\ O^{12}$

L'acide oxalurique est donc de l'acide urique dans lequel l'urile $C^8\ N^4\ O^4$ est remplacé par 2 atomes d'acide oxalique.

Après avoir décrit jusqu'ici les produits qui résultent directement de l'acide urique, nous voulons maintenant décrire les métamorphoses que ces produits éprouvent au contact des bases et des autres matières. Leurs réactions dans ces circonstances les distinguent encore plus que leurs caractères propres des substances connues jusqu'à ce jour.

Métamorphoses et produits de décomposition de l'alloxane et de l'alloxantine.

Alloxane et alcalis fixes. — Nous avons dit qu'une dissolution chaude d'alloxane donne par addition d'eau de baryte un précipité soluble par une douce chaleur. Si l'on continue à ajouter de l'eau de baryte, il arrive un point où toute la liqueur se trouble, et alors, abandonnée à elle-même, elle laisse déposer une quantité considérable d'un sel de baryte cristallisé en paillettes blanches, pesantes, et qui quelquefois se colore en rose, par exemple lorsque la liqueur renferme une trace d'alloxantine.

Le liquide qui couvre les cristaux est une dissolution aqueuse du même sel de baryte; il ne contient aucune autre substance.

On obtient de même ce précipité, quoique moins pur, lorsqu'on ajoute à une solution d'alloxane du chlorure de baryum et ensuite de l'ammoniaque. Le sel se dépose alors sous forme d'un magma épais, gélatineux, qui se redissout complétement par l'addition de beaucoup d'eau ou dans un acide étendu, même dans un des plus faibles.

La même combinaison se forme aussi lorsqu'on traite de la même manière l'alloxane par l'eau de chaux ou de strontiane, ou par les chlorures de strontium et de calcium, et l'ammoniaque. Le sel de strontiane diffère à peine par son aspect du sel de baryte. Le sel de chaux se présente sous forme de grains ou de prismes courts, transparens. Toutes ces combinaisons contiennent de l'eau de cristallisation qu'elles perdent à une température de + 120°. L'alloxane ne trouble pas une dissolution

d'un sel d'argent, mais si l'on ajoute de l'ammoniaque au mélange il se forme un précipité blanc qui se colore en jaune par l'ébullition.

Ces différentes combinaisons contiennent un nouvel acide particulier, qui se forme par le contact de l'alloxane et des bases. On peut le séparer facilement du sel de baryte qu'on décompose avec précaution par l'acide sulfurique. Nous l'avons nommé *acide alloxanique.*

Acide alloxanique.

L'acide alloxanique est très acide, il décompose les carbonates et les acétates avec facilité, évaporé à consistance de sirop il cristallise en quelques jours en une masse dure, rayonnée, qui se conserve parfaitement sèche à l'air, sans qu'il soit nécessaire de la garder sur l'acide sulfurique. Combiné à la baryte, il fournit un sel doué de toutes les propriétés du sel dont on l'a séparé, et formé avec l'ammoniaque un sel cristallisable sans éprouver d'altération. L'oxide d'argent s'y dissout, le produit se sèche comme une gomme. L'acide alloxanique préalablement neutralisé par l'ammoniaque donne un précipité blanc avec les sels d'argent. L'acide libre dissout le zinc avec dégagement de gaz hydrogène. L'acide hydrosulfurique est sans action sur lui.

Ces réactions prouvent qu'il s'agit ici d'un corps tout nouveau, moins remarquable par lui-même que par l'identité qui existe entre sa composition à l'état libre et celle de l'alloxane, identité prouvée par l'analyse de ces sels, d'où l'on déduit avec certitude sa composition à l'état isolé.

Alloxanate d'argent. — Le précipité blanc formé par le mélange de l'alloxane, de l'ammoniaque et du nitrate d'argent devient gris en séchant. Brûlé avec l'oxide de cuivre, il a fourni de l'azote et de l'acide carbonique dans le rapport de 1 : 4.

En outre, 0,3565 de ce sel ont donné 0,204 d'argent.
0,3415 » 0,1955 »

100 parties du sel contiennent donc 61,434 d'oxide d'argent.

1° 1,122 du sel ont donné 0,0725 d'eau et 0,5325 d'acide carbonique.

2° 0,729 de ce sel ont donné 0,0405 d'eau et 0,344 d'acide carbonique.

Ainsi l'alloxanate consiste pour 100 parties en :

	I.	II.
Carbone.....	13,122	13,010
Azote.....	7,566	7,566
Hydrogène....	0,711	0,611
Oxigène.....	17,167	17,379
Oxide d'argent.	61,434	61,434
	100,000	100,000

Nombres qui conduisent à la formule :

			En cent parties.
8 at.	carbone.....	611,48	13,02
4	azote.....	354,08	7,55
4	hydrogène.....	24,96	0,53
8	oxigène.....	800,00	17,05
2	oxide d'argent..	2903,22	61,85
2 at.	alloxanate d'argent	4693,74	100,00

Ce sel déflagre à une température bien inférieure à celle de la chaleur rouge. L'action est d'une nature particulière ; elle se communique par toute la masse. Le résidu se dégage ensuite en quantité considérable d'acide cyanique.

Le précipité préparé directement par mélange de l'alloxane et du nitrate d'argent, diffère par ses réactions de celui qu'on obtient au moyen d'un alloxanate soluble. Le premier est blanc ; il n'éprouve d'autre altération dans l'eau bouillante que de devenir jaune. Le second est blanc aussi, mais la chaleur le fait passer au gris, et abandonné au repos dans l'eau chaude, il développe au bout de quelque temps une vive effervescence, devient noir et se change en argent métallique.

Alloxanate de baryte. — Ce sel préparé de la manière décrite forme des prismes courts, transparens, ou un précipité de paillettes cristallines brillantes ; il perd à l'eau à + 100° ; les cristaux deviennent alors blancs opaques comme du lait. Il laisse par l'action d'une chaleur rouge du carbonate de baryte mêlé de cyanure de baryum. Brûlé avec l'oxide de cuivre, il a donné trois volumes d'acide carbonique pour trois d'azote.

1,740 du sel cristallisé ont perdu à + 120° 0,353 = 20 pour cent d'eau.

10,00 du même sel ont perdu à + 120° 2,04 = 20,4 pour cent d'eau.

1,283 du sel séché à + 120° ont donné 0,815 de carbonate de baryte = 49,18 pour cent de baryte.

1,00 du sel de baryte séché a donné 0,525 de sulfate de baryte = 49,56 pour cent de baryte.

0,739 du sel de baryte séché à + 120° ont donné

0,475 de carbonate de baryte = 49,12 pour cent de baryte.

1° 1,389 de sel sec ont donné 0,650 d'acide carbonique et 0,145 d'eau.

2° 1,536 de sel sec brûlés avec du carbonate de plomb ont donné 0,873 d'acide carbonique et 0,1625 d'eau.

100 parties du sel sec contiennent ainsi :

	I.	II.
Carbone	16,313	15,713
Azote	9,206	9,206
Hydrogène . . .	1,158	1,174
Oxigène	23,973	24,557
Baryte	49,350	49,350
	100,00	100,000

Ce qui correspond à la composition théorique suivante :

			En cent parties.
8 at.	carbone . . .	611,48	16,02
4	azote	354,08	9,27
6	hydrogène . .	37,44	0,98
9	oxigène . . .	900,00	23,58
2	baryte	1913,76	50,15
2 at.	d'alloxanate de baryte	3816,76	100,00

Plus tard seulement, nous trouvâmes que ce sel perd à + 150° encore 2 pour cent d'eau, ce qui correspond juste à 1 atome qu'il faut ainsi soustraire de la formule donnée pour avoir la composition du sel anhydre ;

		En cent part.
2 at. acide alloxanique anhydre	1790,52	48,35
2 at. baryte.	1913,76	51,65
Alloxanate anhydre de baryte	3704,28	100,00

Alloxanate de strontiane. — Nous avons précipité ce sel de la même manière que l'alloxanate de baryte. Il forme de petits cristaux aciculaires, transparens, contenant aussi de l'eau de cristallisation qu'ils perdent plus aisément que l'alloxanate de baryte. Cette combinaison donne aussi l'azote et l'acide carbonique dans la proportion de 1 : 3.

0,516 de ce sel ont perdu à 120° 0,118 d'eau = 22,8 pour cent.

0,959 de ce sel ont perdu à 120° 0,202 d'eau = 22,2 pour cent.

0,642 de sel cristallisé ont laissé 0,2915 de carbonate de strontiane = 32,6 pour cent de strontiane.

0,639 de sel cristallisé ont laissé 0,2870 de carbonate de strontiane = 32,6 pour cent de strontiane.

Le poids atomique du sel cristallisé est donc 2044,0. Puisque 100 parties d'alloxanate de strontiane contiennent en moyenne 22,5 pour cent d'eau de cristallisation, 1 atome du sel cristallisé contient 4 atomes d'eau.

1,092 de sel de strontiane cristallisé ont donné 0,354 d'eau et 0,4785 d'acide carbonique.

La composition est donc :

			Calcul.	Résultat.
8 at.	carbone.....	611,48	15,34	15,14
4	azote.....	354,08	8,88	8,76
4	hydrogène.....	24,96	0,62	0,90
8	oxigène.....	800,00	20,07	20,10
2	strontiane.....	1294,58	32,49	32,60
8	d'eau de cristallisation	899,84	22,60	22,50
2 at.	d'alloxanate de strontiane cristallisé	3984,94	100,00	100,00

Alloxanate de chaux. — Lorsqu'on ajoute du chlorure de calcium à une dissolution d'alloxane, celle-ci ne se trouble pas, mais l'addition de l'ammoniaque caustique détermine la formation d'un épais précipité gélatineux, très soluble dans l'acide acétique, et devenant cristallin lorsqu'on l'abandonne à lui-même.

L'analyse de ce sel montre que l'acide qu'il contient à l'état cristallisé est représenté par la formule $C^8 N^4 H^4 O^8 + 2aq$ ou $C^8 N^4 H^8 O^{10}$, mais cette dernière formule exprime la composition de l'alloxane.

Les élémens de l'alloxane ont donc pris une nouvelle forme en venant en contact avec les bases, 2 atomes d'eau se sont séparés, ils ont été remplacés par des bases, de telle sorte que cette eau, lorsqu'elle se réunit à l'acide, n'en fait pas partie constituante comme de l'alloxane, mais tient alors la place d'un oxide métallique.

Produits de la décomposition des alloxanates. — Acide mésoxalique.

Lorsqu'on dissout l'alloxanate de baryte dans l'eau

chaude et laisse refroidir, le sel cristallise sans avoir éprouvé d'altération, mais la dissolution concentrée, portée à l'ébullition, se trouble tout-à-coup ; il se forme un copieux précipité blanc, et un peu d'acide carbonique se dégage en même temps. La liqueur devient jaune par une ébullition prolongée et forme une croûte cristalline ; évaporée à siccité et traitée par l'alcool, elle donne une quantité considérable d'urée pure.

Si l'on verse goutte à goutte une dissolution bouillante d'acétate de plomb dans une solution d'alloxane, il se forme d'abord un volumineux précipité blanc qui se change par l'ébullition en une poudre fine, lourde, cristalline, se déposant très vite. La liqueur privée d'oxide de plomb par l'hydrogène sulfuré et d'acide acétique par l'évaporation, donne de même un résidu d'urée pure; de plus, traitée par la chaux, elle dégage de l'ammoniaque. Le sel de plomb, mis en contact avec l'acide acétique, ne dégage pas d'acide carbonique. Échauffé lorsqu'il est sec, il se décompose, la décomposition se propage d'elle-même par toute la masse, et il suffit de faire rougir faiblement pour obtenir de l'oxide jaune de plomb pur, soluble sans résidu dans l'acide acétique ; on remarque dans cette circonstance une très faible odeur d'ammoniaque.

		Oxide de plomb.	Pour cent.
1,005	ont donné	0,813	= 80,8
0,415	»	0,335	= 80,92
1,554	»	1,251	= 80,50

1° 1,2375 ont donné 0,3125 d'acide carbonique et 0,0205 d'eau;

2° 1,520 ont donné 0,380 d'acide carbonique et 0,030 d'eau.

Le sel consiste donc en 100 parties de

	I.	II.
Carbone.....	6,960	6,820
Hydrogène.....	0,197	0,182
Oxigène.....	12,067	12,222
Oxide de plomb..	80,776	80,776
	100,000	100,000

Admettant que ces analyses présentent l'erreur ordinaire pour la détermination d'hydrogène, il faudrait retrancher de la quantité d'eau obtenue 6 milligrammes. Dans ce cas, 0,00072 d'hydrogène seulement seraient contenus dans le sel. Ce nombre, en calculant pour 2 atomes d'oxide de plomb, ne donnerait pas 1 atome d'hydrogène; si l'on considère le résultat obtenu comme exact, le sel contient pour 4 atomes d'oxide de plomb 1 équivalent d'hydrogène, et la composition théorique serait :

			En cent parties.
6 at.	carbone.....	458,610	6,600
2	hydrogène....	12,479	0,179
9	oxigène.....	900,000	12,791
4	oxide de plomb.	5578,000	80,430
		6949,089	100,000

Mais nous regardons comme extrêmement vraisemblable, pour ne pas dire certain, que ce sel ne contient pas d'hydrogène, mais que sa composition véritable est celle-ci :

3 at.	carbone.....	229,305	6,71
4	oxigène.....	400,000	11,68
2	oxide de plomb..	2799,000	81,61
		3028,305	100,00

Ce qui nous rend cette formule plus vraisemblable encore, c'est la certitude que la substance obtenue contient une quantité très minime d'une substance azotée, et elle en contient d'autant plus, que les dissolutions étaient moins chaudes quand on les a mêlées. Dans nos premières expériences, le contenu en oxide de plomb variait de 71,5 à 80 pour cent, et la méthode décrite est la seule qui fournisse un produit bien homogène. Cette substance azotée ne peut être autre chose que du cyanurate de plomb qui se développe dans la liqueur bouillante par la décomposition mutuelle de l'acétate de plomb et de l'urée au moment de sa formation. L'acide carbonique qui se dégage et l'ammoniaque contenu dans la dissolution, ne peuvent provenir que de ce même cyanate de plomb décomposé en partie par l'acide acétique ; mais toutes les fois qu'un cyanurate est décomposé par un acide faible, il se forme un peu d'acide cyanurique qui donne avec l'oxide de plomb une combinaison insoluble.

Le contenu en azote était trop faible pour être mesurable.

Nous nous sommes convaincus par des expériences directes que l'urée mise en contact avec les bases se décompose bien plus facilement qu'on ne le croit d'ordinaire. Évaporée avec de l'acétate de plomb, l'urée donne des paillettes brillantes de carbonate de plomb, et la disso-

lution contient alors de l'ammoniaque. Ce carbonate de plomb est décomposé par l'acide acétique devenu libre. Nous ferons aussi remarquer que l'urée évaporée doucement avec du nitrate d'argent se décompose complétement en nitrate d'ammoniaque et cyanate d'argent; ce dernier se rassemble surtout à la surface du liquide en prismes très réguliers de plusieurs lignes de largeur.

Mais la présence du cyanate de plomb doit augmenter la proportion de carbone et diminuer celle de plomb, c'est précisément ce que présente l'analyse.

Verse-t-on de l'acide alloxanique dans une dissolution bouillante d'acétate de plomb, les mêmes phénomènes, le même sel de plomb, se produisent.

Si l'on verse au contraire de l'acétate de plomb dans une dissolution bouillante d'alloxane, celle-ci se colore en rouge; il se forme un faible précipité rose, cristallin, qui augmente par l'évaporation; traitée par l'alcool, la liqueur se coagule en une masse très épaisse; ce précipité décomposé par l'hydrogène sulfuré donne une dissolution où l'on peut prouver l'existence de l'alloxantine et de l'acide oxalique.

Nous avons dit qu'une dissolution d'alloxanate de baryte soumise à l'ébullition est décomposée; il se forme un précipité blanc, qui est un mélange de mésoxalate, de carbonate et d'alloxanate de baryte. Par la calcination, il donne comme ce dernier une quantité notable d'acide hydrocyanique, et fait faiblement effervescence avec les acides. Après avoir humecté le sel calciné, de carbonate d'ammoniaque et l'avoir fait rougir à plusieurs reprises, nous obtînmes pour 100 parties 79,76, — 80,1, — 79,54 de carbonate de baryte, correspondant à 61,62 de baryte

ou l'évaporation en une gelée jaune, transparente. C'est la combinaison ammoniacale d'un nouvel acide que nous nommerons *acide mycomélique*.

Si l'on a employé l'alloxane et l'ammoniaque en dissolutions concentrées, il se sépare généralement, aussitôt qu'on chauffe, une poudre jaune-brune, pesante, qui est la même combinaison; si la liqueur se colore en rouge dès le commencement, cette réaction indique la présence de l'alloxantine.

La combinaison ammoniacale dissoute dans l'eau chaude, et traitée par un excès d'acide sulfurique étendu, donne aussitôt un précipité transparent, gélatineux, d'oxide mycomélique, qui lavé et séché se présente sous forme d'une poudre jaune et poreuse. On obtient le même produit en sursaturant directement d'acide sulfurique étendu un mélange chaud d'alloxane et d'ammoniaque et faisant bouillir quelques minutes.

L'acide mycomélique est très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude, il rougit d'une manière bien caractérisée les couleurs bleues végétales, se dissout dans l'ammoniaque et les alcalis sans former de sels cristallisables. La combinaison avec l'oxide d'argent est jaune, floconneuse, on la prépare en mélangeant une dissolution de mycomélate d'ammoniaque et une dissolution de nitrate d'argent; on peut faire bouillir la liqueur sans que le sel éprouve d'altération.

L'acide séché à + 120° a donné par la combustion de l'azote et de l'acide carbonique dans les proportions suivantes :

1° Azote est à acide carbonique comme 518 est à 1017.
2° » » » 412 » 835.
3° » » » 735 » 1432.

Ces nombres donnent exactement le rapport de 1 volume d'azote à 2 d'acide carbonique.

En outre, nous avons obtenu

1° de 0,563 gr. d'acide mycomélique 0,180 d'eau et 0,679 d'acide carbonique;

2° de 0,488 d'acide 0,158 d'eau et 0,488 d'acide carbonique;

3° de 0,603 d'acide 0,193 d'eau et 0,717 d'acide carbonique.

Ces analyses donnent pour 100 parties :

	I.	II.	III.
Carbone	33,347	33,153	32,877
Azote.....	38,363	38,363	38,363
Hydrogène ...	3,552	3,593	3,555
Oxigène.....	24,738	24,891	25,205
	100,000	100,000	100,000

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

8 at.	carbone.....	611,480	32,49
8	azote.....	708,160	37,62
10	hydrogène.....	62,397	3,31
5	oxigène.....	500,000	26,58
1 at. d'acide mycomélique		1882,037	100,00

La différence qu'on remarque entre les nombres calculés et les résultats provient sans aucun doute de la

présence d'une petite quantité d'uramile qui, comme on le verra tout de suite, est un produit de la décomposition de l'alloxantine par l'ammoniaque.

Plus tard seulement, nous remarquâmes que cette couleur pourpre qui s'était développée pour disparaître bientôt dans la préparation de l'acide mycomélique analysé, n'appartenait pas à l'alloxane pure.

La formation de l'acide mycomélique s'explique facilement : 1 atome d'alloxane et 2 équivalens d'ammoniaque donnent naissance en se combinant à 1 atome d'acide mycomélique et 5 atomes d'eau.

$$\left.\begin{array}{l} C^8\,N^4\,H^8\,O^{10} = \text{1 at. alloxane} \\ N^4\,H^{12} = \text{2 éq. d'ammon.} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} \text{1 at. acide mycomél. } C^8\,N^8\,H^{10}\,O^5 \\ \text{5 at. d'eau} \qquad\qquad H^{10}\,O^5 \end{array}\right.$$
$$C^8\,N^8\,H^{20}\,O^{10} \qquad\qquad C^8\,N^8\,H^{20}\,O^{10}$$

Il est facile de voir que l'acide mycomélique desséché possède exactement la même composition que l'allantoïne dans sa combinaison avec l'argent.

Nous avons essayé de déterminer le poids atomique de cet acide par l'analyse de son sel d'argent, mais nous avons lieu de ne pas regarder cette détermination comme digne de toute confiance, car le précipité jaune, gélatineux, que nous préparâmes en ajoutant du nitrate d'argent à du mycomélate d'ammoniaque, changea de couleur par le lavage, même dans l'obscurité. Il devint brun et présentait séché au bain d'eau bouillante une substance verte, dure, donnant une poudre olive, qui n'était plus entièrement soluble dans l'ammoniaque. Nous obtînmes par la combustion :

de 0,657 de sel d'argent 0,293 d'argent } Moyenne 44,39
0,489 » 0,216 » } pour cent.

Le poids atomique de l'acide anhydre calculé d'après ce nombre est 1592, qui conduit à 1704 pour celui de l'acide hydraté. La différence qui existe entre ce nombre et celui calculé d'après la composition de l'acide est trop forte pour qu'on puisse considérer ce poids atomique comme fixé positivement.

Le sel d'argent sec échauffé pour lui-même donne beaucoup de cyanate d'ammoniaque, qui se transforme par dissolution dans l'eau et évaporation en urée; il se forme encore dans cette circonstance une substance cristalline d'une odeur particulière, qui est colorée en rouge par une autre matière.

Alloxane et acide hydrochlorique.

Lorsqu'on fait dissoudre les cristaux anhydres d'alloxane à l'aide de la chaleur dans l'acide hydrochlorique concentré, on remarque une effervescence qui dure jusqu'à ce que l'action soit complète; les produits diffèrent ici suivant le mode dont on procède. Si on ne fait chauffer la dissolution que pendant quelques minutes, elle se trouble aussitôt, et dépose ensuite par le refroidissement une grande quantité de cristaux brillans et transparens d'alloxantine; la dissolution séparée de ces cristaux et purifiée d'acide muriatique par évaporation, donne des cristaux d'oxalate acide d'ammoniaque.

La décomposition s'opère dans ce cas par la division de 2 atomes d'alloxane en acide oxalique, acide oxalurique et alloxantine.

$$2\text{ at. alloxane} = C^{16}\,N^{8}\,H^{16}\,O^{20} = \begin{cases} 1\text{ at. acide oxalique } C^{2} \quad O^{3} \\ 1 \quad \text{oxalurique} \quad C^{5}\,N^{4}\,H^{6}\,O^{7} \\ 1 \quad \text{alloxantine} \quad C^{8}\,N^{4}\,H^{10}\,O^{10} \end{cases}$$

$$C^{16}\,N^{8}\,H^{16}\,O^{20}$$

L'acide oxalurique est décomposé par l'ébullition avec l'acide hydrochlorique en cyanate d'ammoniaque, dont l'acide en présence du même agent se change en bicarbonate d'ammoniaque.

Quelquefois la dissolution de l'alloxane dans l'acide hydrochlorique ne se trouble pas sous l'influence de la chaleur, et ne donne pas de cristaux par le refroidissement, mais on les obtient si on abandonne quelque temps à elle-même cette dissolution étendue d'eau ; il est facile de suivre les progrès de la décomposition et la formation de l'alloxantine en ajoutant de temps à autre de l'eau de baryte à la liqueur. Le précipité est d'abord blanc, par une ébullition prolongée il devient violet de plus en plus foncé, et enfin se décolore tout-à-fait et pour toujours.

L'alloxane traitée de la même manière par l'acide sulfurique étendu, donne le même résultat, c'est même un moyen commode de préparer vite et facilement l'alloxantine.

Par une ébullition soutenue très long-temps, l'alloxantine disparaît à son tour, comme nous l'avons dit, il se dépose à sa place une nouvelle substance jaune, pulvérulente, à peine soluble dans l'eau. On obtient très souvent cette même matière en transformant l'alloxane en alloxantine par le zinc et l'acide muriatique, lorsqu'on emploie une dissolution trop concentrée ou qu'on prolonge trop l'action de la chaleur.

Elle se dépose alors sous forme d'une croûte jaune ristalline, qu'on obtient pure par le lavage; elle se dis- ›ut facilement à froid dans l'ammoniaque, et il se forme ientôt dans la dissolution des cristaux grenus, jaunes, rillans; échauffés avec un excès d'ammoniaque, ils se ransforment en un corps jaunâtre gélatineux, très peu oluble dans l'eau et l'ammoniaque, et offrant beaucoup e ressemblance avec le mycomélate d'ammoniaque.

La dissolution des cristaux jaunes dans l'ammoniaque oumise à une ébullition vive et prolongée, perd sa cou- eur rougeâtre, elle donne à un certain degré de concen- ration de longs prismes à quatre pans, blancs, durs, ransparens, qui se dissolvent très facilement dans l'eau bouillante. L'acide sulfurique précipite de cette dissolu- tion une nouvelle substance en grains blancs ou en flo- ›ons cristallins.

Nous avons fait dissoudre dans l'ammoniaque les cris- aux jaunes provenant originairement de l'action du zinc et de l'acide hydrochlorique sur l'alloxane, et avons neutralisé cette liqueur par l'acide acétique, le corps s'en est alors séparé en quelques jours. Nous en avons fait une analyse qui conduit à la formule $C^6 N^4 H^6 O^6$.

Etudier avec une même attention tous ces nombreux produits secondaires eût été un problème impossible à résoudre, nous nous sommes réservé de faire sur ce sujet des recherches plus étendues et plus profondes.

Alloxantine et Ammoniaque.

Lorsqu'on dissout à froid de l'alloxantine dans l'am- moniaque étendue d'eau et qu'on laisse évaporer cette

dissolution à l'air libre et à une température modérée, y ajoutant ensuite une nouvelle quantité d'ammoniaque, évaporant et répétant plusieurs fois cette opération, on obtient une masse cristalline qui est de l'oxalurate d'ammoniaque pur. Par une nouvelle cristallisation, on l'obtient blanc comme la neige. Hors du contact de l'air, il ne se forme rien.

7 atomes de l'oxigène de l'air se combinent à 3 atomes d'alloxantine et forment avec 6 équivalens d'ammoniaque 4 atomes d'oxalurate d'ammoniaque et 5 atomes d'eau.

3 at. alloxantine	C^{24}	N^{12}	H^{30}	O^{30}	
7 oxigène				O^{7}	
6 éq. d'ammoniaq.		N^{12}	H^{36}		
	C^{24}	N^{24}	H^{66}	O^{37}	

=

4 at. oxalurate d'ammoniaque	C^{24}	N^{24}	H^{56}	O^{24}	
5 at. d'eau			H^{10}	O^{5}	
	C^{24}	N^{24}	H^{66}	O^{29}	

On obtient au reste ce sel par les moyens les plus variés. Il serait donc facile de trouver plusieurs explications pour la manière dont il se forme, sans qu'on pût soutenir avec raison qu'une d'entre elles est préférable.

Si l'on fait dissoudre de l'alloxantine dans de l'eau purifiée d'air par l'ébullition, si l'on sursature la liqueur d'ammoniaque et fait bouillir jusqu'à ce que toute coloration ait disparu, il se forme après le refroidissement une croûte cristalline, de couleur chamois. L'eau-mère est jaune, elle se colore en pourpre à l'air, et donne ensuite beaucoup de cristaux d'un beau vert, qui sont transparens et rouges vus par la lumière réfractée; plus tard, elle se prend en une masse gélatineuse. La décomposition qui a lieu ici est d'une nature très complexe,

comme le prouvent les réactions de l'alloxantine avec le sel ammoniac.

Les deux matières se décomposent réciproquement d'une manière très intéressante. Les dissolutions de toutes les deux étant purgées d'air par l'ébullition donnent une liqueur pourpre aussitôt qu'on les mélange, au bout de quelques instans la coloration diminue d'intensité, la dissolution se trouble fortement, et il se sépare des cristaux rougeâtres, d'un éclat soyeux, qui sont insolubles dans l'eau et sont tout-à-fait identiques par tous leurs caractères avec l'uramile; les analyses de ce corps que j'ai désignées par les lettres *a* et *b*, ont été faites avec de l'uramile obtenue par cette voie.

La liqueur séparée par filtration des cristaux, contient, à côté du chlorure d'ammonium, de l'alloxane pure et de l'acide hydrochlorique libre; fait-on passer à travers un courant d'hydrogène sulfuré, il se forme de l'alloxantine et se dépose du soufre. Elle donne avec le chlorure de calcium et l'ammoniaque un précipité blanc, soluble dans beaucoup d'eau. Traitée par l'eau de baryte, tant que le précipité formé se redissout, elle fournit une grande quantité d'alloxanate de baryte.

2 atomes d'alloxantine se décomposent avec 1 équivalent de chlorure d'ammonium en atomes égaux d'uramile et d'alloxane, en 4 atomes d'eau et en acide hydrochlorique libre.

2 at. alloxantine	$= C^{16}\ N^8\ H^{20}\ O^{22}$	1 at. uramile	$C^8\ N^5\ H^{10}\ O^6$
1 équiv. de chlorure d'ammonium	$= Cl^2\ N^2 + H^6\ H^6$	1 alloxane	$C^8\ N^4\ H^8\ O^{10}$
		4 d'eau	$H^8\ O^4$
	$C^{16}\ N^{10}\ H^{26}\ O^{26}$		$C^{16}\ N^{10}\ H^{26}\ O^{26}$

Mais nous avons vu plus haut que l'alloxane est amenée en partie à l'état d'alloxantine par l'acide hydrochlorique sans le secours d'agens désoxidans ; dans l'expérience que nous venons de décrire, l'alloxantine se transforme en alloxane sans moyen d'oxidation. Dès lors, la complexité de cette décomposition de l'alloxantine par l'ammoniaque devient évidente, car il se forme ici, sans aucun doute, de l'uramile et de l'alloxane qui éprouvent de la part de l'ammoniaque des changemens ultérieurs. Lorsque ces deux corps se trouvent dissous en présence de l'ammoniaque, ils forment, comme nous le montrerons plus tard, du pourprate d'ammoniaque; l'alloxane donne en outre avec l'ammoniaque libre du mycomélate de cette base.

Fait-on évaporer la liqueur avant que l'alloxantine n'ait été décomposée par le chlorure d'ammonium, l'acide hydrochlorique libre détermine une autre décomposition de l'alloxane ; il se forme une croûte cristalline d'une matière blanche, semblable à l'oxalurate d'ammoniaque, mais très peu soluble dans l'eau bouillante et s'en déposant sous forme de concrétions globulaires. La dissolution donne, après addition d'ammoniaque, avec les sels de chaux et de baryte, des précipités solubles dans une grande quantité d'eau, elle forme avec les sels d'argent un précipité blanc qui se dissout si l'on chauffe et se réduit en argent métallique.

L'eau-mère d'où s'est déposé le sel d'ammoniaque donne par l'évaporation du chlorure d'ammonium et des vapeurs d'acide hydrochlorique libre.

L'alloxantine échauffée avec de l'acétate, de l'oxalate, ou un autre sel ammoniacal, présente une décomposi-

ion semblable à celle que cause le chlorure d'ammonium, mais le précipité est d'un rouge plus foncé, plus épais et moins cristallin.

Alloxantine et oxides métalliques.

Lorsqu'on fait dissoudre de l'alloxantine dans l'eau bouillante privée d'air, qu'on y verse goutte à goutte de l'eau de baryte, chaque goutte forme un précipité violet foncé qui disparaît immédiatement sans colorer la liqueur.

A un certain point, celle-ci se trouble tout-à-coup, il se précipite une poudre d'un blanc rougeâtre, la dissolution fournit, par une nouvelle addition d'eau de baryte, encore un peu de précipité bleu, mais au delà d'une certaine limite, cette base détermine dans la dissolution un précipité blanc. Si, après avoir filtré le précipité rougeâtre, on continue à ajouter de la baryte, on obtient de l'alloxanate de baryte pur, dont on recueille une nouvelle quantité par l'évaporation du liquide. Les dernières eaux-mères contiennent un peu d'urée mêlée de cyanate d'ammoniaque, comme ses réactions le prouvent d'une manière décisive. L'alloxanate de baryte et le précipité blanc à teinte rouge sont les seuls produits de cette décomposition.

Le précipité obtenu en premier forme une poudre très légère, très poreuse, il a donné par la combustion 34,3 pour cent de baryte; un autre essai sur de la substance qui contenait un peu de carbonate et d'alloxanate de baryte, a donné 39,88 pour cent de baryte. D'après ses autres caractères, nous le jugeons identique avec le

sel de baryte qu'on obtient en traitant le dialurate d'ammoniaque par les sels de baryte.

Mise en contact avec le peroxide de plomb, l'alloxantine se comporte comme l'alloxane ; dans cette circonstance aussi, l'urée est mêlée d'une trace d'une substance blanche, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'ammoniaque. Une dissolution d'alloxantine chauffée avec de l'oxide d'argent en détermine aussitôt la réduction avec dégagement du gaz.

La liqueur chaude contient un sel d'argent qui se dépose par le refroidissement en fines aiguilles blanches. Nous nous sommes assurés de l'identité de ce sel avec l'oxalurate d'argent, non seulement par ses réactions, mais aussi en déterminant la proportion d'argent qu'il renferme ; 0,390 gr. de ce sel ont fourni 0,177 gr. d'argent, correspondant à 45,3 pour cent d'oxide d'argent.

3 atomes d'oxigène s'allient donc ici à 1 atome d'alloxantine pour former 1 atome d'eau, 2 atomes d'acide carbonique et 1 atome d'acide oxalurique. Le deutoxide de mercure est réduit par l'alloxantine sans dégagement de gaz. La dissolution paraît contenir de l'alloxanate de protoxide de mercure.

Caractères et produits de décomposition de l'uramile.

L'uramile est dissous à froid par l'acide sulfurique sans dégagement de gaz, l'eau la précipite sous forme d'une poudre blanche, et à peine si la liqueur contient une trace d'ammoniaque. Si l'on ajoute de l'eau à la dissolution jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler, le précipité formé se redissout par l'action de la chaleur, et

si l'on continue ainsi à ajouter de l'eau et à échauffer, on arrive à un point où de nouvelles additions ne produisent plus aucun trouble.

L'uramile se dissout de même dans une dissolution froide et étendue de potasse, sans altération, mais si la potasse est concentrée, on remarque un dégagement d'ammoniaque qui devient très considérable lorsqu'on fait bouillir, que la dissolution soit étendue ou concentrée. L'ébullition a-t-elle été prolongée quelque temps avec de la potasse étendue, l'acide muriatique précipite de l'uramile non altérée, mais en quantité d'autant moindre, que l'ébullition a duré davantage. La liqueur séparée du précipité et sursaturée d'ammoniaque, précipite le chlorure de calcium en flocons blancs, transparens, qui se dissolvent complétement dans beaucoup d'eau, ils ressemblent beaucoup aux précipités que forment avec le même sel les acides oxalurique et mésoxalique. L'uramile précipitée de la dissolution alcaline donne de l'alloxane avec l'acide nitrique concentré, sa composition est restée absolument la même; par la combustion, elle nous a fourni de l'azote et de l'acide carbonique dans le rapport de 8 : 3.

0,4725 de matière nous ont en outre donné 0,161 d'eau et 0,577 d'acide carbonique.

Ce qui donne pour 100 parties :

Carbone.....	33,513
Azote.....	29,181
Hydrogène.....	3,785
Oxigène.....	33,521
	100,000

Si après avoir fait bouillir pendant long-temps l'uramile avec la dissolution de potasse, on l'y laisse pendant quelque temps, l'uramile, après avoir été précipitée par l'acide hydrochlorique, ne présente plus cette réaction. Il forme alors avec le chlorure de calcium et l'ammoniaque un précipité qui ressemble beaucoup à l'oxalate de chaux.

Chauffé pendant long-temps avec de l'acide sulfurique étendu, l'uramile se décompose et disparaît entièrement. La liqueur donne par l'évaporation des prismes à quatre pans, transparens, incolores, durs, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude. C'est un nouveau corps que nous nommerons *acide uramilique*.

Acide uramilique.

La méthode la plus simple d'obtenir cet acide consiste à mêler une dissolution de thionurate d'ammoniaque, faite à froid, avec une petite quantité d'acide sulfurique, et à évaporer à une douce chaleur, l'uramile se sépare alors peu à peu ; elle est ensuite décomposée par l'acide libre. La liqueur se colore en jaune en se concentrant, elle donne au bout de vingt-quatre heures des cristaux d'acide uramilique.

Le succès de cette opération dépend uniquement de la quantité d'acide ajoutée au thionurate d'ammoniaque. Avec trop peu d'acide sulfurique, on obtient par l'évaporation une bouillie de petits cristaux floconneux, blancs, peu distincts, qui ne consistent pas en acide uramilique, mais en thionurate acide d'ammoniaque. Il est toujours plus avantageux de préparer d'abord ce sel, car

dans tous les cas on en retire une quantité considérable d'acide uramilique en le dissolvant de nouveau et le faisant évaporer avec une nouvelle quantité d'acide sulfurique.

Si ce dernier a ete emp oyé en trop grande quantité, on n'obtient pas une trace de cristaux d'acide uramilique, mais la dissolution, après être restée assez longtemps à l'air, donne des cristaux transparens qui ont la forme et les caractères de l'alloxantine dimorphe.

Nous avons obtenu de cette manière une quantité assez considérable de ces cristaux pour être en état de les comparer plus attentivement avec ceux de l'alloxantine. L'alloxantine dimorphe cristallise en prismes à quatre pans obliques, appartenant probablement au système trimétrique. Ils sont formés par les quatre faces désignées par G. Rose par la lettre *g*, et terminés par un plan perpendiculaire. Les faces que le même auteur distingue par la lettre *g* sont si petites en proportion de la base *c*, que les cristaux en prennent l'apparence de feuillets. L'angle obtus de la colonne verticale à quatre pans est de 121° environ. L'alloxantine provenant du dialurate d'ammoniaque a la même forme.

La forme cristalline de l'alloxantine est aussi un prisme oblique à quatre pans appartenant au même système, mais l'angle obtus de la base n'est que de 105°.

Lorsque l'acide uramilique se dépose lentement d'une liqueur passablement concentrée, il forme des prismes à quatre pans assez volumineux, incolores et transparens, d'un éclat très vitreux, dans une dissolution chaude saturée il cristallise en fines aiguilles soyeuses. Séché à l'aide de la chaleur, l'acide prend une teinte

rose, sans perdre sensiblement en poids. Sa dissolution aqueuse réagit faiblement acide, elle se combine avec l'ammoniaque et les alcalis et forme des sels cristallisables. Les sels de chaux et de baryte ne sont pas décomposés par l'acide uramilique libre, mais l'addition de l'ammoniaque détermine la précipitation d'épais flocons blancs, qui se redissolvent dans beaucoup d'eau. Les sels d'argent ne donnent de même aucune réaction avec une dissolution chaude de cet acide, mais s'il a été préalablement neutralisé par l'ammoniaque, on obtient un précipité blanc, épais et volumineux.

Cet acide se dissout dans l'acide sulfurique concentré, sans donner de gaz ni noircir; soumis à une ébullition très prolongée avec les acides sulfurique et hydrochlorique étendus, il éprouve une altération. La liqueur acquiert, en effet, au bout de quelque temps, la faculté de précipiter en violet par l'eau de baryte, tandis qu'elle donnait auparavant un précipité blanc avec la même base, la liqueur acide donne des cristaux d'alloxantine dimorphe. La réaction que présente l'acide uramilique avec l'acide nitrique est très remarquable. Il s'y dissout d'abord sans dégagement de gaz, mais vient-on à le faire bouillir avec de l'acide nitrique concentré, il se dégage de l'acide nitreux, la liqueur devient jaune par l'évaporation, et donne des paillettes blanches, cristallines, en quantité notable. Celles-ci sont solubles dans l'eau chaude et cristallisent par le refroidissement, elles donnent avec la potasse une dissolution jaune, et l'acide acétique en précipite une poudre blanche. Le manque de matière nous a empêchés de poursuivre cette nouvelle métamorphose. Il est facile de voir que les réactions de

ce nouveau corps rappellent celles de l'oxide xanthique.

La combustion de l'acide uramilique nous a donné de l'azote et de l'acide carbonique dans le rapport de 411 : 1271. Ce qui est un peu plus que 1 : 3. Comme nous avons en outre remarqué que l'azote obtenu contenait un peu d'oxide d'azote, l'acide, dans tous les cas, contient plus de deux atomes d'azote pour trois atomes de carbone. La manière dont il est formé indique qu'il doit contenir 16 atomes de carbone et 10 d'azote; ce qui donne en volumes le rapport de 1 : 3,2.

De plus :

1° 0,5525 gr. d'acide uramilique nous ont donné 0,177 d'eau et 0,635 d'acide carbonique;

2° 0,487 gr. du même acide nous ont donné 0,159 d'eau et 0,571 d'acide carbonique.

Ces résultats donnent pour 100 parties :

	I.	II.
Carbone.....	31,77	32,40
Azote.....	23,23	23,23
Hydrogène....	3,56	3,62
Oxigène.....	41,44	40,75
	100,00	100,00

qui correspondent à la composition théorique :

16 at.	carbone.....	1222,960	32,76
10	azote.....	885,200	23,71
20	hydrogène...	124,795	3,34
15	oxigène.....	1500,000	40,19
1 at.	d'acide uramilique	3732,955	100,00

L'acide uramilique provient ainsi de l'uramile, dont 2 atomes perdent 1 équivalent d'ammoniaque qui est remplacé par 3 atomes d'eau.

2 at. uramile	C^{16}	N^{12}	H^{20}	O^{12}
moins 1 équival. d'ammoniaque		N^{2}	H^{6}	
	C^{16}	N^{10}	H^{14}	O^{12}
plus 3 at. d'eau			H^{6}	O^{3}
1 at. acide uramilique	C^{16}	N^{10}	H^{20}	O^{15}

Nous avons essayé de déterminer avec plus de rigueur le véritable poids atomique de l'acide uramilique par l'analyse de son sel d'argent, mais par accident le sel fut chauffé au delà du point où il perd son eau hygroscopique, il devint noir et perdit sensiblement de son poids. La conséquence naturelle est que la proportion d'argent est devenue trop forte.

1,070 de sel d'argent ont donné 0,684 d'argent métallique.

Dans une seconde détermination, 1,150 du sel ont fourni 0,750 d'argent.

D'après la première analyse, le sel contiendrait 63,9 d'argent; d'après la seconde, 64,3.

Si l'on admet que dans l'acide uramilique les 3 atomes d'eau substitués à l'ammoniaque, plus 2 atomes d'eau provenant de 2 atomes d'uramile, peuvent être remplacés par de l'oxide d'argent, il doit y avoir en tout dans l'uramilate d'argent 5 atomes d'eau contenus dans l'acide cristallisé, qui sont remplacés par 5 atomes d'oxide d'argent. Calculant d'après cette base, le sel contiendrait

63,4 d'argent, ce qui s'éloigne peu du résultat que nous avons obtenu.

Il nous est arrivé plusieurs fois dans la première cristallisation de l'acide uramilique d'obtenir, dès que la dissolution concentrée chaude commençait à se refroidir, des cristaux blancs, grenus, très peu solubles, d'un autre corps, différent de l'acide uramilique par son peu de solubilité, et de l'alloxantine par la propriété de précipiter l'eau de baryte non pas en violet mais en blanc.

Plus tard seulement, se déposent les cristaux d'acide uramilique. Il est bien entendu que nous avons employé pour l'analyse de l'acide des cristaux provenant d'opérations dans lesquelles ce nouveau corps ne s'était pas montré.

La formation de l'alloxantine dimorphe se rapporte à une autre décomposition de l'uramile. Si on retranche de 1 atome d'uramile 1 équivalent d'ammoniaque, qu'on remplace par 4 atomes d'eau, on a la formule de l'acide dialurique :

Uramile	$C^8\ N^6\ H^{10}\ O^6$
moins 1 équivalent d'ammoniaque	$N^2\ H^6$
	$C^8\ N^4\ H^4\ O^6$
plus 4 at. d'eau	$H^8\ O^4$
1 at. d'acide dialurique	$C^8\ N^4\ H^{12}\ O^{10}$

Mais en décrivant les caractères du dialurate d'ammoniaque, nous avons dit qu'après la disparition de l'ammoniaque la liqueur donne entre autres cristaux de l'alloxantine dimorphe. La formation de cette dernière, comme produit de décomposition de l'uramile et de l'a-

cide uramilique, résulte sans aucun doute de la production et décomposition de l'acide dialurique. Mais de quelle manière s'opère cette métamorphose, c'est ce que nous ne pouvons déterminer.

Les réactions qu'offre l'acide uramilique avec les sels de baryte et de chaux prouvent que ce corps doit être un des produits de la décomposition de l'uramile par la potasse.

Murexide.

Nous avons maintenant à examiner une substance qui forme sans contredit un des produits les plus remarquables tirés de l'acide urique. Ce sont les cristaux brillans mordorés, que Proust obtint le premier en ajoutant de l'ammoniaque à une dissolution d'acide urique dans l'acide nitrique, et qu'il décrivit sous le nom de *pourprate d'ammoniaque*. La préparation directe de ce corps au moyen de l'acide urique est tellement incertaine, elle dépend de conditions si difficiles à ménager, qu'elle a réussi à peu de chimistes; et si maintenant sa préparation ne présente plus aucune difficulté, sa production, dans une partie des cas si nombreux et si variés où elle prend naissance, nous offre un problème que des recherches plus étendues pourront seules résoudre. Nous devons donc nous borner à établir les relations qui existent entre sa composition et sa production dans plusieurs circonstances données.

Proust a trouvé que ce corps, que nous nommerons *murexide*, se dissout dans les alcalis en dégageant de l'ammoniaque, et que les acides précipitent de la dissolution alcaline une matière blanche ou jaunâtre, en fines

paillettes brillantes. C'est cette substance qu'il regarde comme constituant, combinée à l'ammoniaque, la murexide, et qu'il a nommée *acide pourprique*.

Les expériences faites plus tard par Vauquelin et Lassaigne montrent seulement que ces deux chimistes supposaient l'existence dans le pourprate d'ammoniaque d'une autre matière, mais qu'ils n'ont pu caractériser par des résultats positifs. La plus grande partie de la murexide employée dans nos expériences provenait de la dissolution de l'acide urique dans l'acide nitrique, mais pourtant il nous est impossible de donner des prescriptions sûres pour l'obtenir par ce procédé. Lorsque nous avons employé cette méthode que nous allons décrire, la dissolution dans l'acide urique, nous avons obtenu parfois une quantité considérable de murexide, quelquefois seulement une quantité très faible, et souvent nous n'avons rien obtenu du tout. Cette incertitude repose sur la différence des produits résultant de l'action de l'acide nitrique étendu sur l'acide urique, suivant la température, la concentration, etc., etc.

On arrose dans une capsule de porcelaine une partie d'acide urique de trente-deux parties d'eau, on porte le mélange à l'ébullition, et on y verse peu à peu et par petites quantités de l'acide nitrique à 1,425 préalablement étendu de deux fois son poids d'eau, et on attend chaque fois la fin de l'effervescence qui se développe après chaque addition d'acide nitrique.

On cesse d'ajouter de l'acide nitrique lorsqu'il ne reste plus qu'une trace d'acide urique, et on porte le liquide à l'ébullition ; on filtre alors, on soumet à une douce évaporation pendant laquelle on y remarque con-

tinuellement une légère effervescence. Concentrée à un certain point, la liqueur se colore, on cesse d'évaporer dès qu'elle a pris une couleur pelure d'ognon, on la laisse refroidir jusqu'à + 70°, et on ajoute de l'ammoniaque caustique étendue d'eau.

Le succès de l'opération dépend de la quantité d'ammoniaque et de la température. La dissolution doit contenir un très faible excès d'ammoniaque, elle ne doit être ni froide, ni au dessus de + 70°, car dans ce cas la combinaison est détruite par l'ammoniaque libre, et il s'en forme d'autres. La liqueur est d'une couleur tellement intense, qu'elle en est opaque : il est donc impossible de s'aider des réactions des couleurs végétales; l'odorat est, avec quelque habitude, le meilleur juge pour décider si la quantité d'ammoniaque est suffisante.

Pendant et après le refroidissement, se déposent les magnifiques cristaux verts dorés d'éclat métallique de la murexide; ils sont généralement mêlés d'une poudre rouge floconneuse, dont il est facile de les purifier à l'état cristallin par l'ammoniaque caustique étendue qui dissout cette substance rouge.

Quelquefois, lorsque la température s'abaissait par trop pendant l'addition de l'ammoniaque, nous avons trouvé très avantageux, lorsqu'il y avait une quantité suffisante de cette dernière, de verser dans le liquide son volume d'eau bouillante. Les cristaux se forment alors plus lentement, ils acquièrent une beauté remarquable.

Les cristaux de murexide sont toujours petits, leur longueur n'excède jamais trois à quatre lignes. Ce sont des prismes courts, à quatre pans, dont deux faces réfléchissent une lumière d'un vert métallique comme les

ailes d'un scarabée, tandis que les deux autres présentent un mélange de brun. Vus à la lumière solaire ou au microscope, ces cristaux sont rouge-grenat et transparens. Ils offrent donc avec la lumière les mêmes phénomènes que le beau sulfomolybdate de potassium. Considérée en masse, la murexide présente toujours une teinte d'un rouge brun. Pulvérisée, c'est une poussière rouge, qui prend sous le polissoir une couleur verte, d'un brillant métallique.

La murexide est très peu soluble dans l'eau froide, quoiqu'elle la colore en pourpre intense, elle se dissout plus aisément dans l'eau chaude, elle est insoluble dans l'alcool et l'éther, et une dissolution saturée de carbonate d'ammoniaque en prend à peine une trace, aussi peut-on l'employer avec avantage pour purifier la murexide des substances solubles; elle se dissout dans la potasse caustique en prenant une magnifique couleur bleue.

La murexide résulte dans la dissolution d'acide urique de l'action de l'ammoniaque sur l'alloxanate et l'alloxantine qui y sont contenus; ces deux substances doivent se trouver ensemble, et la première doit y être en excès. Des expériences directes prouvent que la présence des deux matières est nécessaire pour que la murexide se forme, elles démontrent aussi que les décompositions qui s'opèrent sont très compliquées.

Si l'on soumet une dissolution d'alloxantine dans l'ammoniaque à une ébullition assez prolongée pour que la coloration qui s'était produite ait disparu, si on la laisse refroidir jusqu'à + 70° et qu'on ajoute alors une dissolution d'alloxane, à chaque goutte la couleur pourpre de

la liqueur augmente d'intensité jusqu'à ce que celle-ci perde tout-à-fait la transparence. Bientôt après, on voit se former sur les parois et à la surface des cristaux verts, brillans, de murexide, mais dont la quantité n'est jamais en proportion avec celle des matières employées. Quelquefois ces cristaux sont mêlés de flocons rougeâtres d'uramile qu'on peut séparer facilement par un lavage à froid avec l'ammoniaque caustique.

Les réactions que présentent ensemble l'alloxantine et l'ammoniaque ou les sels ammoniacaux, nous ont fait voir que le résultat principal de l'action réciproque de ces deux corps est de l'uramile, il était dès lors naturel de penser que la formation de la murexide dépendait de l'action de l'alloxane sur l'uramile en présence de l'ammoniaque.

En effet, lorsqu'on fait chauffer une dissolution d'alloxantine avec du chlorure d'ammonium, ou mieux avec de l'oxalate neutre d'ammoniaque jusqu'à ce que la décomposition soit effectuée et l'uramile formé, qu'on ajoute à la liqueur chaude assez d'ammoniaque pour redissoudre le précipité qui s'était d'abord produit, et qu'on y verse maintenant une dissolution d'alloxane, la coloration est très intense et la murexide se sépare en quantité considérable.

On obtient la murexide d'une beauté extraordinaire, quoique en très faible quantité, lorsqu'après avoir décomposé l'alloxantine par le chlorure d'ammonium, on filtre l'uramile formée et sature à froid le liquide restant par le carbonate d'ammoniaque. L'uramile dissoute dans l'ammoniaque et traitée par l'alloxane donne toujours de la murexide.

La coopération de l'alloxantine dans la formation de la murexide paraît se borner à la production de l'uramile, mais quel rôle joue l'alloxane, c'est encore une énigme.

Nous avons observé de même qu'une simple dissolution d'uramile dans l'ammoniaque, évaporée à l'aide de la chaleur et soumise quelque temps à l'ébullition, se colore fortement en pourpre et donne par le refroidissement beaucoup de murexide. Ceci semblerait prouver que l'alloxane ne contribue à la formation de ce produit que par l'abandon d'une partie de son oxigène, et dès lors aussi il était tout simple d'essayer si d'autres substances, perdant facilement de l'oxigène, ne pourraient pas remplacer l'alloxane.

En effet, nous avons vu qu'on prépare la murexide avec grande facilité en se servant d'uramile, sans ammoniaque, en la mettant dans l'eau bouillante et ajoutant peu à peu de petites quantités d'oxide d'argent ou de mercure.

En même temps que les oxides sont réduits, la dissolution prend une teinte pourpre-foncé, et donne filtrée à chaud des cristaux de murexide très purs; il ne se dégage aucun gaz pendant l'opération.

Il suffit du plus petit excès d'oxide pour que la couleur rouge disparaisse en quelques instans; la liqueur devient incolore; elle contient un sel ammoniacal qui se comporte avec les sels d'argent et de baryte comme l'alloxanate de baryte.

Desséchés à l'aide de la chaleur, les cristaux perdent de l'eau, la perte en poids comporte trois et quatre pour cent. Nous avons employé pour l'analyse de la murexide

obtenue par les procédés les plus variés, et aussi pure qu'il nous a été possible de l'avoir.

Il est extrêmement difficile dans cette analyse de prévenir tout-à-fait la formation de l'oxide d'azote. Des copeaux de cuivre, sous forme de fils très fins, qu'on introduit comme des bouchons dans la partie antérieure du tube, sont d'un emploi très avantageux ; nous devons à M. Hess, de l'académie de Saint-Pétersbourg, cette amélioration très importante pour faciliter les déterminations d'azote.

Nous avons obtenu l'azote et l'acide carbonique dans le rapport de

375	azote pour	902	acide carbonique.
381	»	874	»
817	»	1954	»
511	»	1264	»

2084 azote pour 4994 de carbone.

La moyenne de ces opérations donne pour le rapport des deux gaz, 1 d'azote pour 2,39 d'acide carbonique. En proportions atomiques, la murexide contient ainsi 12 atomes de carbone pour 10 d'azote. Le docteur Kodweis (*Pogg. Ann.*, t. XIX, p. 15) obtint par la combustion avec l'oxide de cuivre 1 d'azote pour 2,6 d'acide carbonique; dans les derniers tubes, 1 pour 2,5.

			Eau.	Acide carbonique.
I.	0,492	ont donné	0,138	0,612
II.	0,5715	»	0,157	0,701
III.	0,438	»	0,121	0,546
IV.	0,7215	»	0,195	0,890
V.	0,620	»	0,1575	0,755

Ces analyses donnent pour 100 parties :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone.	34,425	33,900	34,453	34,093	33,507
Azote...	33,120	32,813	33,140	32,813	32,624
Hydrog..	3,115	3,044	3,066	3,000	2,808
Oxigène.	29,340	30,343	29,341	30,094	31,161
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Ce qui donne la composition théorique suivante :

12 at.	carbone.....	917,220	34,26
10	azote.....	885,200	33,06
12	hydrogène....	74,877	2,79
8	oxigène.....	800,000	29,89
1 at.	murexide	2677,297	100,00

Nous avons été long-temps dans le doute par rapport à la formule que nous devions choisir, car il y en a plusieurs qui expliquent les réactions tout-à-fait anomales que présente ce corps dans ses décompositions avec les alcalis et les acides. Nous avons adopté de préférence celle qui peut se déduire directement de nos analyses, et nous espérons pouvoir appuyer son exactitude sur des faits positifs.

D'abord nous ferons remarquer que la murexide n'est pas un sel ammoniacal dans le sens ordinaire. Elle appartient à la classe des amides, mais représente une espèce qui jusqu'ici est sans analogues. Le problème de la formule exacte de cette substance eût été très facile à résoudre, si elle n'eût donné par sa décomposition que deux produits comme les amides. Mais elle donne nais-

sance à cinq corps différens susceptibles eux-mêmes d'être altérés par l'agent employé pour détruire la murexide, et qui donnent ainsi lieu de supposer la présence de produits secondaires.

Nous décrirons ces compositions avant de discuter la composition théorique de la murexide.

Une dissolution bouillante de murexide traitée par les acides sulfurique et muriatique, dépose aussitôt ou après quelques instans des paillettes nacrées, blanches, jaunes ou rougeâtres, que Proust a nommées *acide pourprique*. Nous avons adopté pour cette substance le nom de *murexane*, car celui d'*acide pourprique* donne de sa nature une idée tout-à-fait fausse.

Murexane.

On obtient de même ce corps lorsqu'on dissout la murexide dans la potasse caustique, qu'on fait bouillir la liqueur jusqu'à ce que la couleur bleue soit disparue, et qu'on y verse de l'acide sulfurique étendu.

Il suffit de dissoudre de nouveau la murexane dans la potasse caustique et de la précipiter par un acide pour l'avoir pure, elle se présente alors sous forme d'une poudre très légère, très poreuse, d'un éclat soyeux, qui exposée aux vapeurs ammoniacales rougit. Elle est insoluble dans l'eau et les acides étendus, soluble sans altération sensible dans l'acide sulfurique concentré, et elle en est précipitée par l'eau. Elle se dissout aisément dans les alcalis et l'ammoniaque sans les neutraliser. Fraîchement précipitée, la murexane ressemble beaucoup à l'u-

ramile, mais elle s'en distingue tout-à-fait, tant par ses réactions que par sa composition.

La combustion de cette matière avec l'oxide de cuivre nous a donné de l'azote et de l'acide carbonique dans les proportions suivantes :

I.	328 vol.	d'azote pour	1017	d'acide carbonique.
II.	123	»	371	»
III.	293	»	933	»

La première analyse donne la proportion 1 : 3, 1 ; la seconde exactement 1 : 3 ; la troisième 1 : 3, 1.

Le docteur Kodweis (*Pogg. annal.* O. B. 18) observa pour les premiers tubes le rapport de 1 : 3, dans les derniers celui de 1 : 2,8. Nous avons conclu de ces résultats concordans, que la murexane contient 6 at. de carbone pour 4 d'azote.

		Acide carbonique.	Eau.
I.	0,496 ont donné	0,603	0,166
II.	0,243 »	0,298	0,083
III.	0,550 »	0,648	0,184
IV.	0,430 »	0,516	0,145

La murexane employée pour la 4e analyse était précipitée de la dissolution dans la potasse, elle avait été reprise sèche par l'acide sulfurique concentré et précipitée par l'eau.

Ces analyses donnent en 100 parties :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	33,614	33,900	32,571	33,181
Azote.....	25,723	25,723	25,723	25,723
Hydrogène...	3,711	3,795	3,716	3,670
Oxigène.....	37,052	36,582	37,990	37,426
	100,000	100,000	100,000	100,000

Nous en avons conclu la composition théorique suivante :

6 at.	carbone.....	458,61	33,64
4	azote.....	354,08	25,97
8	hydrogène....	49,91	3,66
5	oxigène.....	500,00	36,73
1 at.	murexane	1362,60	100,00

Comme nous l'avons déjà dit, la murexane n'est pas le seul produit de la décomposition de la murexide. On retrouve combiné à l'acide par lesquels on l'a traitée un second produit, l'ammoniaque, que les alcalis dégagent directement de la murexide. Si après avoir décomposé la murexide par l'acide sulfurique étendu, on sépare la murexane, par filtration, il reste une liqueur incolore qui possède les caractères suivans :

Mise en contact avec le nitrate d'argent, elle se colore en noir et, après quelque temps de repos, dépose de l'argent métallique, exactement comme le ferait une dissolution contenant un peu d'alloxantine.

L'ammoniaque forme dans la liqueur séparée de l'argent, un épais précipité blanc, qui devient jaune par l'ébullition, sans se dissoudre ; sous ce rapport elle se comporte comme une dissolution d'alloxane mêlée d'ammoniaque.

Si l'on décompose la murexide par l'acide hydrochlorique, sépare la murexane et ajoute de l'eau de baryte à la liqueur acide, il se forme un épais précipité d'un violet clair : réaction qui indique la présence de l'alloxantine.

Le précipité n'est pas d'un violet aussi foncé qu'avec

l'alloxantine pure, mais il n'est pas non plus incolore comme celui que donne l'alloxane pure. Un courant d'hydrogène sulfuré décolore instantanément la murexide, il se précipite des paillettes soyeuses de murexane et la liqueur donne avec l'eau de baryte un précipité violet foncé, en dégageant de l'ammoniaque. Il est évident que l'alloxane devenue libre, est changée par l'hydrogène sulfuré en alloxantine.

Lorsqu'on fait bouillir la murexide avec une dissolution de potasse jusqu'à disparition de la couleur bleue indigo foncé, précipite la murexane par l'acide hydrochlorique, et neutralise exactement la liqueur par l'ammoniaque, elle ne précipite plus les sels de chaux et de baryte ; mais si l'on y ajoute une nouvelle dose d'ammoniaque, il se forme des flocons blancs épais qui disparaissent par forte addition d'eau. Cette réaction caractérise les alloxanates de chaux et de baryte.

Si après avoir décomposé la murexide par l'acide sulfurique étendu on verse dans la liqueur froide de l'eau de baryte tant qu'il se forme un précipité, tout l'acide sulfurique et avec lui tout l'alloxane et l'alloxantine, à une trace près, sont précipités.

La dissolution filtrée traitée par le carbonate d'ammoniaque pour séparer la baryte libre, filtrée de nouveau et évaporée jusqu'à un petit volume, donne avec l'acide nitrique des cristaux de nitrate d'urée.

La dissolution obtenue par décomposition de la murexide au moyen de l'acide sulfurique, neutralisée par le carbonate d'ammoniaque, évaporée à une très douce chaleur, perd après quelque temps la couleur rouge qu'elle avait prise, elle donne une masse cristalline

dans laquelle il est facile de reconnaître de l'alloxanate d'ammoniaque mêlé de sulfate. La même dissolution traitée par l'ammoniaque et un sel d'argent, fournit un précipité blanc, qui par l'action d'une douce chaleur, se noircit en dégageant du gaz, et se réduit en argent métallique.

La dissolution étendue après avoir été préalablement traitée par l'ammoniaque, donne avec le chlorure de calcium un précipité blanc mucilagineux, soluble dans une plus grande quantité d'eau. De toutes ces réactions, il résulte que la murexide fournit 5 produits par sa décomposition avec les acides et les alcalis : de l'ammoniaque, de la murexane, de l'alloxane, de l'alloxantine et de l'urée.

Il est impossible, lorsqu'on voit tous ces produits de décomposition, de se défendre de la présomption que la murexide n'est pas un corps simple, mais une combinaison de plusieurs amides ; mais si l'on considère la composition du thionurate d'ammoniaque et sa décomposition par les acides, on voit surgir des produits encore plus nombreux que ceux de la murexide.

En effet, lorsqu'on ajoute à une dissolution de thionurate d'ammoniaque dans l'eau, une quantité d'acide insuffisante pour neutraliser tout l'ammoniaque et si l'on fait évaporer à une température voisine de celle de l'ébullition, on remarque les phénomènes suivans : Une partie de l'ammoniaque est décomposée dès le commencement, il se précipite de l'uramile, correspondant à la murexane, la liqueur contient de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque, par une douce évaporation le reste du sel est décomposé, une nouvelle portion d'uramile se pré-

cipite, et il se dépose en outre du thionurate acide d'ammoniaque. Mais l'acide libre agit sur l'uramile resté en dissolution et le change en acide uramilique. Celui-ci, sous l'influence du même agent, se transforme en acide dialurique, et par la décomposition de ce dernier deux autres produits, dont l'un est l'alloxantine dimorphe, prennent naissance. Ainsi nous n'avons pas ici moins de sept produits, résultant d'un corps qui, nous en sommes tout-à-fait certains, ne contient pas d'acide sulfurique, mais de l'acide sulfureux, qui ne renferme par conséquent aucun uramile tout formé.

Avec autant de raison nous pourrons soutenir qu'aucun des corps obtenus par décomposition de la murexide n'y préexistait, qu'on ne peut admettre l'existence dans celle-ci, ni de l'urée, ni de la murexane, ni de l'alloxane, etc., etc.

C'est un corps semblable au thionurate d'ammoniaque dans lequel nous pouvons admettre l'existence d'un acide, incapable d'exister à l'état libre, comme l'acide thionurique, mais qui se décompose aussitôt en produits nouveaux, lesquels, sous l'influence de la potasse et des acides, subissent des altérations continues. Nous pouvons aussitôt décrire une expérience qui, jusqu'à un certain point, appuie cette opinion; mais comme il est impossible de poser une formule rationnelle pour l'acide de cette combinaison, nous devons nous borner à développer la manière dont il se forme vraisemblablement. Réunissant tous les produits de la décomposition de la murexide et ajoutant 2 équivalens d'ammoniaque, on a :

1 at. alloxane.....	C^8	N^4 H^8 O^{10}
1 alloxantine?...	C^8	N^4 H^{10} O^{10}
1 murexane.....	C^6	N^4 H^8 O^8
1 urée.....	C^2	N^4 H^8 O^2
2 éq. d'ammoniaque.		N^4 H^{12}
	C^{24}	N^{20} H^{46} O^{27}

Ce qui donne les élémens de 2 atomes de murexide et 11 atomes d'eau.

2 at. murexide.....	C^{24}	N^{20} H^{24} O^{16}
11 d'eau.....		H^{22} O^{11}
	C^{24}	N^{20} H^{46} O^{27}

D'après cela la murexide peut être formée de différentes manières. 1 atome d'alloxane, 1 atome d'alloxantine et 3 équivalens d'ammoniaque peuvent former 1 at. murexide, 1 équivalent d'alloxanate d'ammoniaque et 8 atomes d'eau :

1 at. alloxane	C^8	N^4	H^8	O^{10}	=	1 at. murexide	C^{12}	N^{10}	H^{12} O^8
1 at. alloxantine	C^8	N^4	H^{10}	O^{10}		1 at. acide alloxan.	C^4	N^2	H^2 O^4
3 éq. d'ammoniaq.		N^6	H^{18}			1 éq. d'ammoniaque		N^2	H^6
						8 at. d'eau			H^{16} O^8
	C^{16}	N^{14}	H^{36}	O^{20}			C^{16}	N^{14}	H^{36} O^{20}

Mais nous savons que la murexide n'est pas un produit immédiat de l'action de l'ammoniaque sur l'alloxane et l'alloxantine, mais qu'elle résulte d'une décomposition secondaire. On peut la préparer directement avec l'uramile et l'oxide d'argent, et ce fait doit dans tous les cas servir de base à toutes nos explications.

Si 2 atomes d'uramile enlèvent l'oxigène de 3 atomes

d'oxide d'argent, il se forme 1 atome de murexide et 1 atome d'acide alloxanique, ou, ce qu'il est impossible de décider ici, 1/2 atome d'alloxane.

2 at. uramile	C^{16}	N^{12}	H^{20}	O^{12}	
3 at. oxigène				O^3	
	C^{16}	N^{12}	H^{20}	O^{15}	

1 at murexide	C^{12}	N^{10}	H^{12}	O^8	
1 acide alloxantique	C^4	N^2	H^2	O^4	
3 d'eau			H^6	O^3	
	C^{16}	N^{12}	H^{20}	O^{15}	

La liqueur qui reste après déposition des cristaux de murexide contient, en effet, une substance qui offre les réactions de l'alloxane et celles de l'acide alloxanique. Il est impossible de déterminer si un seul de ces corps ou tous les deux existent là, car la dissolution est d'un rouge intense; elle contient, en effet, encore de la murexide en dissolution, et l'addition d'un acide ayant pour but de la décomposer, séparera dans tous les cas de l'alloxane, qui, comme nous l'avons vu, est un des produits de la décomposition de la murexide. Il est tout aussi difficile de décider si l'alloxane est une conséquence de la formation de la murexide, car l'oxide d'argent doit avoir sur l'uramile la même action que l'acide nitrique, qui le transforme comme on sait en alloxane. Toujours est-il que l'eau-mère ne précipite pas les sels de baryte, et que l'addition de l'ammoniaque détermine la formation d'un précipité gélatineux, transparent; que de même mêlée d'ammoniaque, cette eau-mère fournit avec les sels d'argent un précipité blanc qui se comporte comme la combinaison formée dans des circonstances semblables par l'alloxane. Un courant d'hydrogène sulfuré la décolore, il se dépose du soufre, et la liqueur contient alors de l'alloxantine.

Si donc, après les faits qui précèdent, on part du point de vue que c'est l'hydrogène de l'uramile qui est séparé par l'oxigène de l'oxide d'argent, l'action de l'alloxane doit être la même. Nous avons vu que l'alloxane et l'ammoniaque se décomposent réciproquement en eau et en un acide jaune à peine soluble, que dans tous les cas la décomposition repose sur la combinaison de l'hydrogène de l'ammoniaque avec l'oxigène de l'alloxane. Lorsque l'ammoniaque ou les sels ammoniacaux agissent sur l'alloxantine, il ne se forme qu'un produit que nous devions considérer, l'uramile, en présence de l'ammoniaque il s'y dissout. La liqueur est incolore, la transformation en murexide est opérée par l'oxigène de l'alloxane qu'on y ajoute; l'alloxane seul mis en contact avec l'ammoniaque eût donné du mykomélate d'ammoniaque, dans la dissolution de l'uramile il abandonne son oxigène à ce dernier, et se change sans aucun doute en acide dialurique.

Si ces conséquences se rapprochent de la vérité, la présence de l'alloxane et de l'acide alloxanique devenus libres par l'action de l'oxide d'argent sur l'uramile, semble devoir empêcher la formation de la murexide; à un certain degré de concentration, la murexide formée doit être décomposée par l'acide libre, c'est ce qui arrive en effet. Cette hypothèse nous amène à supposer que la quantité de la murexide doit croître dans une proportion très sensible si l'on ajoute de temps en temps un peu d'ammoniaque à la liqueur, c'est-à-dire un mélange d'eau, d'oxide d'argent et d'uramile. L'expérience a de nouveau justifié cette supposition, elle nous a conduit à un nouveau procédé pour la préparation de ce produit

si remarquable, supérieur en beauté à tous ceux que la chimie nous offre, procédé qui réussit toujours et donne la plus riche proportion de murexide.

On divise parties égales d'uramile et d'oxide rouge de mercure ordinaire dans 24 à 30 parties d'eau, ajoute un peu d'ammonaique caustique au mélange, et échauffe lentement jusqu'à l'ébullition; si l'on a pris, par exemple, 2 grammes de chaque, quelques gouttes d'ammoniaque suffiront. La dissolution prend peu à peu une couleur pourpre intense, lorsqu'elle entre en ébullition elle est opaque et possède une consistance épaisse, on filtre après avoir fait bouillir quelques minutes. Généralement des flocons d'uramile non altéré nagent encore dans la liqueur, on les fait tomber par un jet d'eau du filtre dans un vase, et les échauffe de nouveau avec un peu d'oxide de mercure et d'ammoniaque. On obtient une liqueur un peu moins colorée, mais qui par le refroidissement donne, comme la première, une quantité de cristaux de murexide. Une addition de carbonate d'ammoniaque dans la liqueur, lorsqu'elle est presque froide, détermine généralement la formation de plus de cristaux. Nous ajouterons encore à l'appui de la formule que nous avons admise comme l'expression véritable de la composition de cette substance, quelques preuves auxquelles nous attachons moins d'importance, car elles sont d'une nature plus hypothétique. Nous citerons, par exemple, la réaction que développe la murexane en présence de l'ammoniaque avec l'oxigène de l'air, et celle qu'offre une dissolution d'uramile dans la potasse caustique aussi au contact de l'oxigène de l'air. La murexane se dissout surtout lorsqu'elle est encore humide avec beaucoup de

facilité dans l'ammoniaque aqueux, la dissolution est tout-à-fait incolore, mais, exposée à l'air, elle rougit tout de suite. La coloration se propage de haut en bas, la liqueur est enfin pourpre foncée, et elle donne par l'évaporation spontanée à l'air une quantité de cristaux bien nets de murexide sans qu'on remarque d'autre produit.

Doublant la formule de la murexane, et y ajoutant un équivalent d'ammoniaque et 3 atomes d'oxigène, on a :

$$\begin{array}{r} C^{12}\ N^{8}\ H^{16}\ O^{10} \\ N^{2}\ H^{6}\ O^{5} \\ \hline C^{12}\ N^{10}\ H^{22}\ O^{15} \end{array}$$

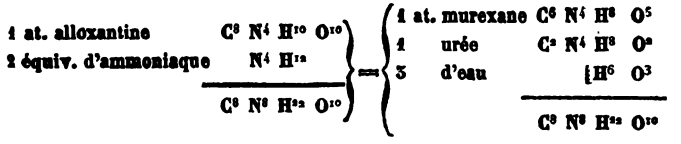
Cette formule contient les élémens d'un atome de murexide et 5 atomes d'eau.

$$\begin{array}{lr} \text{1 at. murexide.....} & C^{12}\ N^{10}\ H^{12}\ O^{8} \\ \text{5 at. d'eau.....} & H^{10}\ O^{5} \\ \hline & C^{12}\ N^{10}\ H^{22}\ O^{15} \end{array}$$

Nous nous sommes assurés, par des expériences directes, qu'une dissolution de murexane dans l'ammoniaque absorbe l'oxigène avec une grande avidité; 20 cent. cube d'une pareille dissolution ont absorbé en deux heures au delà de 179 centim. cubes d'oxigène. Ce qu'il y a de remarquable, c'est que dans l'oxigène pur la coloration disparaît bientôt et qu'on n'obtient pas de murexide d'une pareille dissolution, on trouve à sa place un sel ammoniacal, possédant toutes les propriétés de l'oxalurate d'ammoniaque, dont la formation s'explique très aisément, puisque l'acide oxalurique ne se distin-

gue de la murexane que par 3 atomes d'oxigène de plus, les autres élémens sont en même proportion dans tous les deux.

On pourra peut-être expliquer la formation de la murexane par décomposition de la murexide, en tant que les élémens d'un atome d'alloxantine et de 2 équivalens d'ammoniaque peuvent fournir 1 atome de murexane, 1 atome d'urée et atomes d'eau.



L'uramile contient encore les élémens de la murexane, du cyanogène et de l'eau. Si nous faisons remarquer ici cette manière d'envisager l'uramile, c'est que nous avons trouvé que la poudre noire d'argent qui reste après le traitement de l'uramile par l'oxide d'argent, déflagre par la chaleur exactement comme le cyanate d'argent, et dégage cette odeur piquante particulière à l'acide cyanique, avec quelque soin qu'on l'ait lavé. Mais nous avons vu que dans les décompositions de ces substances si peu stables, le même phénomène peut avoir deux ou plusieurs explications exactes, sans que pour cela le résultat soit changé. Dans le fond la marche des faits n'en devient pas plus claire qu'elle ne l'est après les explications précédentes.

La murexane est un produit de décomposition de la murexide, préexiste-t-elle dans cette dernière, est-elle seulement créée au moment de la décomposition, c'est ce dont nous ne pouvons donner aucune preuve.

L'autre expérience que nous voulons décrire, est celle-ci : lorsqu'on dissout l'uramile dans une dissolution chaude de potasse jusqu'à saturation, il se dégage de l'ammoniaque et on obtient une liqueur claire d'une teinte un peu jaune, qui absorbe l'oxigène de l'air encore plus vite qu'une cuve d'indigo, et se colore en pourpre foncé presque violet.

Cette dissolution, abandonnée à l'air pendant la nuit, se remplit d'une grande quantité de prismes mordorés qui ressemblent extrêmement à la murexide. Mais ces cristaux sont plus durs, plus transparens que ceux de cette dernière; ils laissent après la combustion un résidu alcalin. Il semblerait que le potassium s'est substitué à l'ammonium de la murexide; voilà la seule preuve qui pourrait faire regarder la murexide comme un sel ammoniacal, quoique dans tous les autres cas il ne puisse être comparé qu'aux amides. La dissolution de potasse dans laquelle se sont déposés les cristaux est neutre, à en juger par toutes ses réactions, elle contient du mesoxalate ou de l'alloxanate de potasse.

Nous nous sommes donné beaucoup de peine pour déterminer le véritable poids atomique de la murexide par le poids de murexane qu'on en retire en décomposant par les acides, mais les résultats des expériences offrent entre eux de telles différences, que pour nous ils fournissent la principale preuve de la non-préexistence de la murexane, et de sa formation seulement dans l'instant où la murexide vient en contact avec un acide ou un alcali, et alors la concentration de l'acide, celle de la liqueur et la température, sont autant de causes

qui exercent une grande influence sur la quantité de murexane qui se sépare.

0,801 de murexide sèche, décomposée par l'acide sulfurique étendu, ont donné 0,246 de murexane.

0,670 de la même matière, décomposée par le même acide, ont fourni 0,315 de murexane.

La première expérience nous donna, pour 100 parties de murexide 30; la seconde 46 de murexane; il est impossible de mettre ces deux nombres en accord. La solubilité de la murexane dans la liqueur acide ne peut avoir causé la différence, car 0,792 de murexane soumis à l'ébullition avec 180 parties d'acide sulfurique étendu, de la même concentration que celui employé pour la décomposition, n'ont perdu que 0,027.

La distillation sèche du thionurate de plomb, celle de l'alloxane et de l'alloxantine fournissent à côté de l'urée quelques nouveaux produits cristallins; nous avons aussi obtenu, en faisant bouillir l'acide urique avec le peroxide de manganèse, une substance cristalline particulière, que nous nous réservons d'étudier plus tard lorsque nous continuerons nos expériences. Celles-ci auront pour objet la description des phénomènes que présente l'acide urique avec le chlore : provisoirement nous dirons qu'ici encore nous retrouverons l'alloxane, l'alloxantine, les acides parabanique et oxalique comme produits principaux des décompositions.

Les expériences que nous venons de décrire nous semblent expliquer tous les phénomènes qui se présenten

dans la décomposition de l'acide urique par l'acide nitrique.

L'acide urique se dissout dans l'acide nitrique étendu, la décomposition réciproque de l'urée et de l'acide nitreux fournit de l'acide carbonique et de l'azote qui se dégagent, de l'autre côté il reste dans la liqueur une certaine quantité d'ammoniaque combinée à l'acide nitrique. Outre ce sel ammoniacal, la dissolution contient encore de l'*alloxantine*, de l'urée et de l'acide nitrique libre.

Fait-on chauffer cette dissolution, l'alloxantine se transforme en alloxane en empruntant de l'oxigène à l'acide nitrique.

Une partie de cette alloxane est décomposée à son tour par l'acide nitrique en 2 atomes d'acide carbonique et en acide parabanique.

Une autre partie est transformée en acide oxalurique, et une portion de celui-ci se décompose en urée et acide oxalique.

Si l'on neutralise la dissolution par l'ammoniaque, on observe les phénomènes suivans :

L'alloxantine est-elle prédominante, le nitrate d'ammoniaque réagit sur une portion, et de l'uramile se précipite, une autre partie de l'alloxantine se décompose en présence de l'ammoniaque et de l'alloxane en murexide, qui se dépose en cristaux mêlés d'uramile.

Si, au contraire, l'alloxane est en quantité plus grande dans la dissolution, il se forme aussi d'un côté de la murexide, de l'autre l'ammoniaque agissant sur l'alloxane libre fournit du mykomélate d'ammoniaque, qui se mêle en sous-forme d'un précipité gélatineux aux

cristaux de murexide. Neutralisant la dissolution par l'ammoniaque, l'acide parabanique devient acide oxalurique, et par l'évaporation on obtient successivement de l'oxalurate, de l'oxalate et du nitrate d'ammoniaque et de l'urée. Fait-on évaporer pour elle-même la dissolution de l'acide urique dans l'acide nitrique, la liqueur acide se neutralise, et à la fin il se dégage de l'ammoniaque. L'oxidation d'une partie de l'alloxane aux dépens de l'acide nitrique, donne d'un côté de l'acide nitreux, de l'autre de l'acide carbonique. L'acide nitreux se décompose continuellement en présence de l'urée libre dans la dissolution en azote et carbonate d'ammoniaque, et peu à peu ce dernier sature complétement l'acide nitrique libre (1).

Sur les Produits qui résultent de l'Action lente de la Chaux sur le Sucre;

PAR M. H. BRACONNOT,
Correspondant de l'Institut.

La combinaison directe de la chaux et du sucre de canne fut d'abord observée par Cruichshauk. M. Daniell s'assura ensuite qu'en faisant bouillir ensemble pendant

---

(1) Nous regardons comme notre devoir de dire que dans le courant de ces longues et pénibles recherches, M. Will, jeune chimiste dont j'ai eu plusieurs fois déjà occasion de reconnaître dans les An-

une demi-heure, 1000 parties de sucre, 600 de chaux vive et 1500 d'eau, on obtenait un liquide qui contient 16,5 pour cent de chaux et 33,2 de sucre, et que cette dissolution, après un an, n'offrait plus pour résultat que du carbonate de chaux et un mucilage.

Ayant oublié pendant quatre ans une petite quantité d'une semblable dissolution de saccharate de chaux dans une fiole fermée par un bouchon de liége, je remarquai pendant quelque temps que le liquide conservait sa transparence; mais enfin il s'est troublé et a fini par laisser déposer une substance blanche, assez consistante, qui s'était moulée sur les parois de la fiole sans y adhérer fortement, en sorte qu'en la pressant avec un tube de verre elle pouvait être enlevée presque d'une seule pièce. Voici l'examen que j'ai fait de cette croûte blanche. Je dirai ensuite un mot du liquide d'où elle s'est déposée. Préalablement lavée avec de l'eau et desséchée, cette substance était pulvérulente et d'un aspect terreux. L'eau bouillante n'a paru avoir aucune action sur elle; mais l'acide nitrique la dissout avec effervescence en raison du carbonate de chaux qu'elle contient. J'ai délayé la même matière avec de l'eau, dans laquelle j'ai ajouté un peu de carbonate d'ammoniaque, et j'ai exposé le mélange à la chaleur. Il en est résulté un liquide légèrement coloré et un dépôt qui a été recueilli sur un filtre. Lavé avec de l'acide acétique, ce dépôt s'y est dissous en partie avec effervescence. La portion insoluble a été mise

---

nales le soin et l'exactitude, surtout dans les travaux analytiques, nous a rendu des services importans. Nous lui en faisons ici nos remerciemens d'une manière publique.

en ébullition avec de l'eau et du carbonate de soude. J'ai obtenu une liqueur presque incolore.

Cette liqueur sursaturée par l'acide acétique a fourni avec l'acétate de plomb un précipité blanc abondant, lequel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, a donné une masse cristalline formée de longs prismes quadrilatères, incolores, d'un bel éclat, et qui avait toutes les propriétés de l'acide oxalique.

Le liquide légèrement coloré dont il a été question, séparé du dépôt de carbonate et d'oxalate de chaux, a été évaporé à siccité, afin d'en chasser le carbonate d'ammoniaque en excès qu'il retenait. Ce résidu redissous ensuite dans l'eau, m'a donné, avec l'acétate de plomb, un précipité blanc qui a été séparé par le filtre d'un liquide jaunâtre. Le précipité, bien lavé et décomposé par l'acide hydrosulfurique, a fourni un acide très aigre, poissant, qui a refusé de cristalliser. Cet acide trouble à peine le nitrate d'argent. Avec l'acétate de plomb il produit un précipité caséiforme soluble dans les acides affaiblis. Si dans la solution de cet acide on verse de l'eau de chaux en excès, il se forme un précipité blanc qui disparaît entièrement par une légère addition du même acide. Chauffé avec un excès de carbonate de chaux, celui-ci s'y dissout avec effervescence, et il en résulte un sel acidule qui par l'évaporation offre d'abord des pellicules cristallines et ne laisse ensuite qu'un résidu vernissé ressemblant à de la gomme. Au reste, ce sel acidule à base de chaux, redissous dans l'eau, était abondamment précipité par l'alcool, l'oxalate d'ammoniaque et par l'acide sulfurique.

D'après les principaux caractères que je viens d'expo-

ser, et quoiqu'en raison de sa petite quantité, je ne sois pas parvenu à obtenir cet acide dans toute sa pureté, je pense que son identité avec l'acide malique paraîtra suffisamment prouvée. Je reviens au liquide séparé du malate de plomb obtenu ci-dessus, après en avoir séparé le plomb qu'il retenait, par le sulfide hydrique. Le liquide filtré a fourni par l'évaporation un léger résidu attirant l'humidité de l'air, entièrement soluble dans l'alcool, et d'une saveur sucrée, en sorte que je considère cette matière comme du sucre incristallisable ou une sorte de mélasse.

M. Daniell ayant indiqué la gomme ou le mucilage comme produit de la décomposition du sucre par la chaux, j'ai cru devoir rechercher ce produit dans le liquide séparé de la croûte blanche dont je viens de faire connaître la nature ; en conséquence, j'ai fait évaporer ce liquide, et il m'a fourni un résidu sucré incolore, ayant la consistance du miel. Traité par l'alcool, il s'y est dissous en partie, et la liqueur alcoolique, qui retenait de la chaux en excès, a fourni du sucre cristallisé. Quant à la portion sucrée insoluble dans l'alcool, après y avoir fait passer un courant d'acide carbonique pour en séparer la chaux, j'ai de nouveau évaporé la liqueur et traité le résidu par l'alcool qui s'est chargé d'un peu de sucre et a laissé une matière ayant, en effet, l'aspect d'une gomme sans en avoir les propriétés ; car elle laisse, après sa combustion, une très grande quantité de carbonate de chaux. Elle était donc formée en grande partie d'un sel soluble à base de chaux, lequel n'était point précipité par un excès d'eau de chaux ; ce n'était donc point du malate de chaux. Au surplus, l'acide sulfurique affaibli, versé

dans une autre portion de la même matière d'apparence gommeuse dissoute dans l'eau, y a formé un précipité assez abondant de sulfate de chaux, et en exposant le mélange à la chaleur, il s'est répandu des vapeurs d'acide acétique.

Il résulte de ces recherches que par l'action lente que la chaux exerce sur le sucre, celui-ci se décompose en grande partie pour donner naissance aux acides carbonique, oxalique, malique et acétique.

Je me proposais d'étudier l'action de la chaux sur plusieurs autres substances organiques, c'est pourquoi j'ai différé jusqu'à présent de faire connaître les résultats que je viens de présenter et qui datent de près d'une année. Je me détermine à les publier, parce que je viens de lire dans le dernier cahier des *Annales de Chimie et de Physique*, mars 1838, que M. Kuhlmann s'occupe dans ce moment de savoir si dans les essais de M. Daniell le carbonate de chaux se trouve mélangé d'une matière étrangère provenant de quelques altérations du sucre.

Nancy, 30 août 1838.

Observations sur la cause qui produit la Fonte hâtive de la Neige autour des Plantes ;

Par M. Melloni.

On trouve, dans un des derniers cahiers des *Annales des Sciences du royaume Lombard-Vénitien*, une longue série d'observations sur la fonte plus ou moins

prompte que la neige éprouve à la campagne, selon sa position, soit autour des arbres et des buissons, soit dans les champs découverts au dessous des brins de paille, des feuilles sèches et autres corps qu'on pose immédiatement dessus, ou que l'on maintient suspendus à une certaine distance. L'auteur de ces observations, qui est M. Ambroise Fusinieri, prétend que plusieurs d'entre elles sont tout-à-fait opposées aux conséquences qui résulteraient de l'existence du rayonnement calorifique tel que le conçoivent les physiciens (1). Cette opinion serait peut-être soutenable si l'on n'avait aucun égard aux résultats de mes expériences sur les différentes espèces de chaleur ; mais, en les adoptant, les objections soulevées par M. Fusinieri tombent d'elles-mêmes, et l'explication des phénomènes observés ne devient qu'une pure application des propriétés actuellement connues de la chaleur rayonnante.

Voyons d'abord les observations et les raisonnemens de l'auteur. Pour leur donner plus de force, je vais en ôter tout ce qui est étranger à l'objet qui nous occupe, et les présenter dans l'ordre qui me semble le plus naturel.

En examinant attentivement ce qui se passe autour des plantes, dans la saison rigoureuse, on ne tarde pas à s'apercevoir que la neige placée près des troncs d'arbres et des touffes de buissons se fond plus vite qu'à une certaine distance, de manière que tout autour de ces corps il se forme bientôt dans la couche de neige qui

(1) Annali delle Scienze del regno Lombardo-Veneto, opera periodica di alcuni collaboratori. Gen. e feb. 1838, p. 38.

couvre le terrain, des excavations plus ou moins évasées supérieurement, et plus ou moins profondes. Cet effet, dans les circonstances favorables, se prononce très fortement : M. Fusinieri cite entre autres l'hiver de l'année 1830, où la terre, dans la Lombardie, était entièrement à découvert autour des arbres et des arbustes, tandis qu'il y avait encore deux pieds et demi de neige au milieu des champs.

Il est facile de prouver que la cause qui détermine cette fusion hâtive n'est point une chaleur qui serait propre aux plantes à l'état vivant, car on observe le même phénomène autour des perches et des bâtons plantés dans le sol.

La neige se fond aussi par l'action des branches et des rameaux supérieurs. En effet, tout le terrain qui se trouve immédiatement au dessous des arbres et des buissons, ainsi qu'un peu de l'espace adjacent, est déblayé avant les autres parties de la campagne.

Pour démontrer que c'est bien à l'action calorifique des branches, et pas à une moindre quantité de neige qu'il faut attribuer le découvrement plus prompt du sol au dessous des plantes, on suspend à une certaine hauteur des branches sèches ou récemment coupées, au milieu d'une plaine couverte de neige, et l'on voit que même dans ce cas, où la couche est bien certainement partout d'égale épaisseur, les choses se passent encore de la même manière, c'est-à-dire, qu'au dessous de ces corps, il se forme bientôt, à la surface de la neige, des creux qui se dilatent graduellement en largeur et en profondeur, et parviendraient même jusqu'au sol, si l'on prolongeait suffisamment l'expérience.

A circonstances égales, l'action des plantes est d'autant plus grande que les tiges et les branches sont plus nombreuses et plus minces : elle commence d'abord au midi, s'étend ensuite progressivement au couchant et au levant, et passe enfin jusqu'aux portions latérales de neige situées vers le nord de l'arbre. On en déduit que la cause principale du phénomène provient de la chaleur solaire communiquée directement aux troncs et aux branches des arbres, et rayonnée ensuite sur la neige environnante.

Mais ici vient la grande objection de M. Fusinieri. Comment est-il possible qu'un corps échauffé sous l'influence d'un rayonnement calorifique produise plus d'effet que les rayons directs ? la chaleur envoyée par les plantes ne peut être que fort inférieure en énergie à la chaleur solaire. Or, si les choses se passaient comme on le conçoit ordinairement, il arriverait tout juste le contraire de ce qui a lieu ; de manière que dans les endroits découverts *où ne tombent jamais les ombres projetées par les arbres et les buissons,* la neige disparaîtrait plus promptement que *dans les lieux ombragés par les plantes*, et l'on n'aurait pas le scandale scientifique de voir l'effet plus grand là où la cause est moindre. L'explication de ces faits par la théorie ordinaire du calorique rayonnant, dit M. Fusinieri, ne peut donc être admise.

Je conviens que la fonte de la neige, sous l'action d'un rayonnement calorifique, doit croître proportionnellement à l'énergie des rayons incidens ; je conviens aussi que la chaleur directe du soleil doit surpasser de beaucoup en intensité la chaleur qui émane des branches et

oncs d'arbres échauffés sous son influence. Mais soutenir que, dans les phénomènes observés, l'effet ur ainsi dire en raison inverse de la cause, il faud'abord prouver que la neige absorbe également les s solaires directs, et ceux qui lui sont envoyés par rps échauffés des plantes. Autrement, si ces derrayons étaient beaucoup plus absorbés que les pre-, il n'y aurait aucune contradiction, et l'action lre des rayons plus intenses serait une conséquence elle de leur moindre absorption. L'erreur de M. ieri provient de ce qu'il admet encore avec Leslie umford la constance des pouvoirs absorbans des pour toutes sortes de chaleurs rayonnantes, tandis os expériences ont montré que ces pouvoirs subisle grands changemens lorsqu'on fait varier la qualité yons calorifiques.

ur reproduire un fait analogue à celui qui nous e, j'ai débarrassé ma pile thermo-électrique du de fumée qui la couvre ordinairement : ensuite, i peinte en blanc avec du carbonate de plomb ; et l'avoir munie de ses petits tubes, j'ai fermé un , et j'ai fait tomber sur l'autre le rayonnement d'une e concentré par une lentille. Le galvanomètre, mis mmunication avec la pile, marquait alors une dén constante de 15°. Ayant interposé sur le passage ayons, et tout près de la pile, une feuille de papier , teint en gris foncé, le galvanomètre augmenta ôt sa déviation, et après quelques minutes, il finit 'arrêter à 33°,5.

ici donc un corps chauffé sous l'action d'un rayonnt calorifique, qui produit un effet deux à trois fois

plus fort que les rayons directs de la source (1). Mais, d'après ce que nous avons dit tantôt, on conçoit avec la plus grande facilité comment les choses se passent.

Divisons en 100 parties égales la chaleur rayonnante qui arrive directement sur la pile thermo-électrique, et supposons que 10 de ces parties soient absorbées, le reste renvoyé par réflection. Si la feuille de papier interposée, après s'être échauffée elle-même sous l'action de la source, parvient à lancer sur la pile 25 parties seulement de chaleur, et que, sur ces 25 parties, il y en ait 5 seules de réfléchies et 20 d'absorbées, il est tout clair que la chaleur envoyée par le papier, quoique plus faible des 3/4 que la chaleur directe de la source, échauffera cependant deux fois autant le côté actif de la pile, et produira par conséquent une action deux fois plus intense.

Mais la neige a-t-elle réellement, comme le carbonate de plomb, la propriété d'absorber en proportions diffé-

---

(1) De ce que l'on se sert ici de la flamme, il ne faudrait pas en conclure que le fait exige la présence de la lumière, car en transmettant les rayons calorifiques par un verre noir complétement opaque avant de les employer, opération qui les dégage bien certainement de toute lumière concomitante, l'interposition du papier donne encore une augmentation considérable dans la déviation du galvanomètre. En effet, ce rayonnement obscur, qui produisait directement 10 à 11° de déviation, en donnait 18 à 19 lorsqu'il était absorbé par la feuille de papier gris sombre et lancé ensuite sur la pile blanchie.

Cette expérience, que je répète avec la plus grande facilité devant les personnes qui désirent la voir, suffit pour renverser de fond en comble les théories au moyen desquelles on chercherait à rendre compte du phénomène actuel et des actions analogues par une transformation de lumière en chaleur.

rentes les diverses espèces de chaleur rayonnante ? Les expériences suivantes vont nous le dire (1).

Dans une journée d'hiver, où la température était de 2°,5 au dessous de zéro, le ciel nuageux, l'air tranquille et le sol couvert de neige récente, je plaçai sur l'une des croisées de mon appartement, la pile thermo-électrique, noircie comme à l'ordinaire. J'approchai d'un côté une lampe d'Argant, et de l'autre une plaque recourbée de cuivre chauffée postérieurement à 400° environ par la lampe alcoolique. Chacune des faces de la pile regardait ainsi une des deux sources rayonnantes, de manière que les deux actions calorifiques tendaient à se compenser : je rapprochai la source la plus faible jusqu'à ce que l'index du galvanomètre correspondant se tînt au zéro de la division.

Je pris ensuite un petit tube de cuivre ayant les mêmes dimensions que l'enveloppe de la pile, et muni comme elle d'une tige destinée à l'introduire dans le même soutien. Ce tube, ouvert par les deux bouts, portait à sa partie intérieure un diaphragme perpendiculaire à l'axe qui le divisait en deux chambres égales ; dans chacune desquelles j'introduisis de la neige bien pure jusqu'à une hauteur correspondante à la moitié environ de la longueur du faisceau thermo-électrique.

J'ôtai du soutien la pile placée comme nous venons de le dire entre la lampe d'Argant et la plaque échauffée,

(1) Ces expériences sur la neige sont extraites d'un travail assez étendu que j'ai commencé depuis long-temps sur les pouvoirs absorbant et émissif des corps en général, et qui ne se trouve pas encore terminé : je les publie ainsi détachées parce qu'elles me semblent répondre parfaitement à la question soulevée par M. Fusinieri.

et j'y substituai mon tube garni. Alors chacune des deux portions de neige intérieure se trouvait soumise à l'action d'une source : les deux rayonnemens calorifiques, à l'endroit où ils venaient frapper les couches neigeuses correspondantes, étaient d'intensité égale. Cependant, la neige contenue dans la cavité tournée vers le cuivre chauffé à 400°, se fondit beaucoup plus vite que celle qui se trouvait dans la cavité opposée. Je chargeai de nouveau l'appareil de neige, et je le replaçai sur le pied de la pile, en ayant soin de tourner vers la lampe la cavité qui regardait tantôt la plaque échauffée : la fusion s'effectua encore beaucoup plus rapidement du côté de la dernière source ; il en fut de même toutes les fois que je voulus répéter l'expérience. La moyenne du temps qu'il fallait pour la disparition de la neige, était d'environ neuf minutes et demie du côté de la lampe, et de quatre minutes du côté du cuivre à 400° de température.

Cette expérience prouve, avec la dernière évidence, que les rayons calorifiques de diverses provenances sont différemment absorbés par la neige comme par le carbonate de plomb. En voici deux autres du même genre, qui n'exigent point l'emploi du thermo-multiplicateur, et qui reproduisent des faits tantôt identiques et tantôt diamétralement opposés à ceux indiqués par M. Fusinieri :

Ayant rempli par dessus les bords un vase cylindrique de neige fine et récemment tombée, j'en ôtai le superflu au moyen d'une règle de bois, de manière à produire sur la neige un plan bien uni : je disposai ensuite ce plan verticalement, et j'y fis tomber les rayons d'une lampe d'Argant, après avoir suspendu au devant de la

e centrale, et tout près de la surface de la neige, etit disque de carton très mince, dont les deux faces nt bien couvertes de noir de fumée. Les rayons de mpe dardaient alors en partie sur le disque et en e sur la neige. La surface plane ne tarda pas à se ıer au dessous du disque : après un quart d'heure, cavité avait déjà 3 à 4 lignes de profondeur vers le :e.

remis l'appareil dans les circonstances primitives, ıbstituant seulement à la flamme de la lampe le cui- 400°. Les phénomènes s'effectuèrent alors en sens ·se, c'est-à-dire, que la corrosion de la neige fut abondante là où dardaient les rayons directs que la partie située contre le disque, de manière qu'au ·e il se forma bientôt une protubérance au lieu d'une ·ation. Une certaine énergie dans la chaleur inci- ; ne suffit donc pas pour produire une plus grande n sur la partie de la surface abritée par le disque ; ıt aussi cette qualité particulière du rayonnement ifique analogue à la chaleur solaire, qui est ordi- ·ment accompagnée comme elle du rayonnement lu- ·ux, mais qui ne l'exige pas nécessairement (1).

l'on a bien compris le raisonnement que nous avons sé à propos de l'expérience du papier gris interposé nt la pile thermo-électrique peinte en blanc, l'ex- ıtion de ces différences de fusion n'offrira aucune ·ulté.

ans le premier cas, le carton échauffé lance vers le des rayons beaucoup plus absorbables que les rayons

---

Voyez la note de la page 346.

directs de la source : il s'ensuit que la quantité de neige fondue est plus grande là où se projette l'ombre du disque qu'ailleurs, malgré la moindre quantité de chaleur qui peut y parvenir. Dans le second cas, où la source et le carton échauffé sous son influence donnent des rayons presque également absorbables, le disque ne peut que diminuer par son interposition l'effet du rayonnement direct, et rendre la fusion moins forte à l'endroit abrité.

Concluons de tout cela que la fonte hâtive de la neige autour des plantes, au lieu de se trouver en opposition avec les théories actuelles de la chaleur rayonnante, ainsi que le prétend M. Fusinieri, n'en est, au contraire, qu'une conséquence fort simple.

Il y avait peut-être quelques éclaircissemens à ajouter à ce que nous venons de dire pour rendre raison des petits détails de ce phénomène; détails qui s'expliquent tous parfaitement en partant du fait principal et de quelques circonstances accessoires.

Si l'on demandait, par exemple, pourquoi, outre la force des rayons solaires, la température élevée de l'air contribue à accélérer la fusion différentielle de la neige autour des arbres et des corps solides en général qui s'élèvent au milieu des champs, on en trouverait facilement le motif dans l'empêchement que ces corps apportent au rayonnement propre des couches de neige vers les espaces célestes; ce qui les maintient tout près de la température de fusion, pendant que les couches placées aux endroits découverts s'abaissent de plusieurs degrés au dessous du zéro en vertu du rayonnement nocturne, et sont, par conséquent, beaucoup moins disposées à devenir liquides sous l'action du milieu ambiant.

On expliquerait avec la même facilité pourquoi l'influence des plantes se fait encore sentir lorsque le ciel est entièrement couvert de nuages et la température de l'air inférieure à zéro ; car la chaleur diffuse du soleil possède absolument les mêmes propriétés de transmission et d'absorption que la chaleur directe, et doit produire, en conséquence, des effets totalement semblables, à l'intensité près.

Considérant l'action d'un rayonnement calorifique long-temps prolongé sur une série de corps doués du même pouvoir absorbant, on verrait que ceux qui possèdent une masse moindre doivent s'échauffer plus promptement, et arriver plutôt que les autres à ce degré de chaleur que comportent l'état des couches superficielles, la force des rayons incidens, la pression et la température de l'air ; et en réfléchissant que l'influence de la chaleur solaire, directe ou diffuse, dure pendant toute la journée, on y trouverait la cause des fusions plus ou moins grandes produites autour des tiges de différentes grosseurs qui, loin d'être proportionnelles aux masses, ainsi que cela devrait avoir lieu si l'on portait ces corps à la même température avant de les implanter dans la neige, suivent, entre certaines limites, la raison inverse des diamètres.

Mais nous rentrerions alors dans le développement de théories connues depuis long-temps, et le but de cette communication était de soumettre au jugement de l'Académie une application particulière d'un des principes généraux introduits récemment dans la science de la chaleur.

Jours.	9 heures du matin.			Midi.			3 heures du soir.			6 heures du soir.			Thermomètre.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	754,97	+17,0		755,02	+19,5		755,14	+19,7		756,24	+15,0		+19,7	+14,2	Couvert.	S.
2	757,55	+19,4		757,05	+22,1		757,02	+19,9		757,14	+17,1		+22,2	+15,7	Nuageux.	O. S. O.
3	757,66	+16,5		757,71	+19,1		757,85	+21,0		759,01	+17,6		+21,5	+14,8	Nuageux.	O.
4	760,21	+19,2		759,88	+21,5		759,29	+23,5		760,06	+18,5		+24,5	+14,0	Serein.	N. N. O.
5	760,45	+22,6		760,10	+25,0		759,50	+25,6		759,15	+20,6		+27,0	+15,1	Quelques nuages.	S. E.
6	757,97	+25,0		757,62	+26,0		756,88	+26,6		757,90	+19,4		+28,6	+16,0	Voilé.	S.
7	759,45	+19,0		759,29	+21,8		758,99	+22,5		759,75	+16,4		+23,5	+14,5	Quelques nuages.	O.
8	759,67	+18,9		758,86	+20,4		758,51	+21,0		760,10	+15,8		+21,9	+14,8	Couvert.	O.
9	761,48	+17,5		761,80	+20,5		761,52	+23,0		761,52	+17,9		+24,5	+15,5	Nuageux.	N. O.
10	761,76	+21,9		761,40	+25,5		761,01	+25,7		761,06	+21,0		+28,6	+14,6	Serein.	E.
11	760,81	+25,5		760,22	+26,7		759,29	+27,8		759,10	+25,5		+30,0	+16,7	Nébuleux.	N. N. O.
12	758,95	+28,1		758,44	+30,5		757,78	+30,6		757,62	+24,9		+33,0	+17,1	Nuageux.	S. S. O.
13	756,24	+29,4		755,51	+32,0		754,10	+32,4		752,66	+23,4		+34,5	+18,8	Quelques nuages.	S. O.
14	755,06	+25,6		755,05	+26,4		752,92	+26,5		754,88	+20,2		+27,9	+22,7	Nébuleux.	O. S. O.
15	755,85	+19,1		754,69	+19,0		754,96	+21,8		756,02	+18,7		+25,5	+18,8	Pluie fine.	S. O.
16	760,66	+18,9		761,11	+20,5		761,49	+21,8		762,65	+18,5		+23,1	+15,0	Nuageux.	O. S. O.
17	762,72	+19,4		761,87	+21,5		760,59	+25,6		759,71	+18,6		+25,0	+12,0	Serein.	O. N. O.
18	759,46	+19,5		760,44	+18,4		760,60	+20,0		761,96	+19,2		+20,8	+13,3	Couvert.	O. N. O.
19	765,90	+17,6		762,96	+21,9		761,82	+25,5		761,00	+18,9		+25,0	+12,5	Nébuleux.	N. N. E.
20	758,26	+18,9		757,53	+20,0		757,15	+21,0		757,00	+15,1		+22,5	+14,0	Quelques nuages.	O. N. O.
21	756,54	+17,1		757,55	+16,6		757,72	+17,7		759,63	+15,8		+18,2	+12,6	Couvert.	N. O.
22	759,25	+17,0		759,06	+14,9		758,90	+15,8		759,82	+12,2		+18,0	+11,5	Très nuageux.	N. N. O.
23	760,72	+14,1		760,15	+15,2		759,95	+14,0		758,81	+11,2		+17,0	+ 8,9	Très nuageux.	N. N. O.
24	755,57	+15,4		755,00	+15,5		754,68	+14,6		755,46	+15,0		+17,7	+ 8,8	Pluie abondante.	N. O.
25	756,46	+14,5		756,56	+15,6		756,54	+15,0		756,68	+12,3		+16,6	+ 9,0	Pluie.	O. N. O.
26	757,67	+15,8		757,01	+17,9		756,25	+19,0		754,24	+15,9		+19,1	+ 8,5	Couvert.	O.
27	752,58	+15,8		753,56	+18,7		755,95	+18,4		755,04	+15,2		+19,7	+11,2	Nuageux.	O. N. O.
28	755,97	+17,4		755,47	+20,5		752,47	+19,8		751,16	+15,9		+20,7	+ 9,5	Vaporeux.	O. S. O.
29	751,69	+18,1		750,75	+21,2		749,74	+19,9		749,59	+15,2		+21,5	+11,8	Quelques nuages.	S. O.
30	752,52	+16,4		752,59	+19,8		755,56	+14,4		755,55	+14,5		+20,7	+10,7	Nuageux.	O. S. O.
31	754,85	+15,8		754,74	+18,6		754,96	+20,2		757,19	+15,5		+21,6	+11,2	Nuageux.	O.
1	759,11	+19,7		758,87	+22,1		758,55	+22,8		759,19	+17,9		+24,1	+14,5	Moyenne du 1er au 10.	Pluie en centimètres
2	758,79	+22,2		758,56	+25,6		758,07	+24,9		757,96	+20,5		+26,5	+16,1	Moyenne du 11 au 20.	Cour. 2,924
3	755,62	+16,1		755,44	+19,2		755,55	+18,9		755,55	+14,9		+19,2	+10,5	Moyenne du 21 au 31.	Terrasse . . . 2,577
	757,77	+19,2		757,55	+20,9		757,25	+21,5		757,50	+17,1		+25,1	+15,5	Moyennes du mois	+ 18,5

Modifications que la Chaleur fait éprouver aux Acides Tartrique et Paratartrique;

Par M. Edmond Fremy.

Les chimistes qui dans les derniers temps ont étudié avec tant de soin l'action que la chaleur exerce sur les acides organiques, se sont surtout occupés des différens produits qui résultent de leur décomposition; j'ai pensé qu'il ne serait peut-être pas sans intérêt d'examiner les modifications que les acides éprouvent avant de donner naissance aux corps pyrogénés.

Les acides tartrique, paratartrique et citrique que j'ai déjà examinés sous ce point de vue, m'ont présenté des phénomènes tout-à-fait remarquables, et je suis porté à croire que d'autres acides soumis aux mêmes influences donneront naissance à des réactions du même ordre. J'étudierai seulement dans ce mémoire les modifications qu'éprouvent les acides tartrique et paratartrique, et je ferai connaître plus tard les résultats que j'ai obtenus avec l'acide citrique qui présente, comme on le sait, dans ses combinaisons des particularités jusqu'à présent inexplicables. M. Braconnot fut le premier qui reconnut que l'acide tartrique chauffé à une température modérée subissait une modification particulière qui lui faisait perdre ses propriétés caractéristiques, et ce chimiste vit ensuite que l'acide tartrique modifié pouvait, après un certain temps, reprendre ses propriétés premières.

la Chaleur fait éprou
rique et Paratartrique;

MOSD FREMY.

derniers temps ont étudié
la chaleur exerce sur les
t occupés des différens
mposition; j'ai pensé
térêt d'examiner les
avant de donner

itrique que j'ai
présenté des
suis porté à
influences
e ordre.
fications
et je
venus
ait,
ent

ique avec ce
uite, on lui
itution qu'
que j'indiquerai par la
quart de l'eau de con
allisé, et on obtient
u nouvel a

5													
6	757,[illegible]												
7	759,45	+18,3		761,									
8	759,67	+17,3		760,22	+30,[illegible]								
9	761,48	+21,9		758,44	+32,0		75[illegible]						
10	761,76	+21,9		755,31	+26,4		754,96	+21,[illegible]					
11	760,81	+25,5		755,05	+19,0		761,49	+25,6		76[illegible]			
12	758,95	+28,1		754,69	+20,3		760,59	+20,0		761,00			
13	756,24	+29,4		761,11	+21,3		760,60	+23,5		757,00	+15,[illegible]		
14	755,06	+25,6		761,37	+18,4		761,82	+21,0		759,65	+15,8		
15	755,33	+19,1		760,44	+21,9		757,15	+17,7		759,32	+12,2		
16	760,66	+18,9		762,96	+20,0		757,72	+15,8		758,81	+11,2	+17,0	+[illegible]
17	762,72	+19,4		757,33	+16,6		758,90	+14,9		755,46	+15,0	+17,7	+[illegible]
18	759,46	+19,3		757,55	+14,9		759,95	+14,0		756,63	+12,3	+16,6	+ 9,0	Pluie.
19	763,90	+17,6		759,06	+15,2		754,68	+14,6		754,24	+15,9	+19,1	+ 8,5	Couvert.
20	758,26	+18,9		760,15	+13,3		756,54	+15,0		755,04	+15,2	+19,7	+11,2	Nuageux.
21	756,54	+17,1		755,00	+13,3		756,25	+19,0		751,16	+15,9	+20,7	+ 9,3	Vaporeux.
22	759,25	+17,0		756,56	+15,6		755,95	+18,4		749,39	+15,2	+21,3	+11,8	Quelques nuages.
23	760,72	+14,1		757,01	+17,9		752,47	+19,8		753,53	+14,3	+20,7	+10,7	Nuageux.
24	755,37	+15,4		755,56	+18,7		749,74	+19,9		757,19	+15,3	+21,6	+11,2	Nuageux.
25	756,46	+14,3		755,47	+20,3		753,55	+14,4						O.
26	757,67	+15,3		750,73	+21,2		754,96	+20,2						
27	752,38	+15,3		752,39	+19,3									
28	755,97	+17,4		754,74	+18,6									
29	751,69	+13,1												
30	752,32	+16,4												
31	754,85	+15,3												
1	759,11	+19,7		758,87	+22,1		758,35	+22,3		759,19	+17,9	+24,1	+14,3	Moyenne du 1er au 10.
2	758,79	+22,2		758,56	+25,6		758,07	+24,9		757,96	+20,3	+26,3	+16,1	Moyenne du 11 au 20.
3	755,62	+16,1		755,44	+19,2		755,53	+18,9		755,53	+14,9	+19,2	+10,3	Moyenne du 21 au 31.
	757,77	+19,2		757,35	+20,9		757,25	+21,3		757,30	+17,1	+25,1	+15,3	Moyennes du mois . . . .

Pluie en cent[illegible]
Cour. . . . . 2,9[illegible]
Terrasse . . . 2,37[illegible]

+ 18,3

nté par la formule suivante : $C^8 H^8 O^{10} + 1\frac{1}{2}$
-ide diffère de l'acide tartrique par toutes
t se combine avec un atome et demi de
s sels neutres ; je l'ai nommé acide

eide tartralique il perd encore de
un acide qui a pour formule
neutres formés par cet acide
e base ; ce second acide a

acide tartrélique, il
$C^8 H^8 O^{10}$, c'est-

tartralique comme formé
ide tartrique avec l'acide tar-

ne fois posés, je vais maintenant donner
du premier acide, qui est l'acide tartra-

Acide tartralique.

Quand j'ai commencé à étudier les modifications successives de l'acide tartrique, j'ai dû d'abord reconnaître à quelle température elles se reproduisaient ; je me suis assuré qu'en général elles se déterminaient toutes à la même température, mais seulement après des temps différens ; c'est-à-dire qu'après être arrivé à la température de 200° environ, qui est nécessaire pour faire fondre l'acide tartrique, il faut maintenir cette température constante, et c'est en la prolongeant qu'on voit apparaître successivement les modifications dont j'ai parlé.

Les expériences dont j'ai à parler ont été entreprises dans le but d'étudier cette modification et de reconnaître dans quelles conditions et sous quelles influences elle se produisait.

Avant d'entrer dans les détails des différens phénomènes que j'ai observés, je crois devoir exposer ici en quelques mots les principaux résultats auxquels je suis parvenu. Les réactions dont j'ai à parler sont tellement dépendantes les unes des autres, qu'il me serait impossible de faire comprendre la première si je ne disais immédiatement comment les autres se produisent.

Jusqu'à présent les chimistes ont généralement admis que l'acide tartrique cristallisé devait être représenté par $C^4 H^4 O^5 + H^2 O$, et un tartrate neutre d'une manière générale par $C^4 H^4 O^5 + MO$. Les expériences que j'ai faites sur l'acide tartrique s'expliquent, je crois, plus facilement en représentant l'acide tartrique cristallisé par $C^8 H^8 O^{10} + 2 (H^2O)$ et un tartrate neutre par $C^8 H^8 O^{10} + 2 (MO)$.

Je sais que cette manière de présenter l'acide tartrique s'accorde avec les expériences toutes nouvelles de MM. Liebig et Dumas, qui sont venues ébranler les idées qu'on pouvait avoir sur la constitution des acides organiques. Je me contenterai donc dans ce mémoire de citer les faits que j'ai observés et que j'ai tâché de contrôler le plus possible, en m'abstenant de toute interprétation théorique.

Quand on chauffe l'acide tartrique avec certaines précautions que j'indiquerai par la suite, on lui fait d'abord perdre le quart de l'eau de constitution qu'il contient à l'état cristallisé, et on obtient un nouvel acide qui doit

être représenté par la formule suivante : $C^8\ H^8\ O^{10} + 1\frac{1}{2}$ (H^2 O). Cet acide diffère de l'acide tartrique par toutes ses propriétés, et se combine avec un atome et demi de base pour faire des sels neutres ; je l'ai nommé acide *tartralique*.

Quand on chauffe l'acide tartralique il perd encore de l'eau et se transforme en un acide qui a pour formule $C^8\ H^8\ O^{10} + H^2$ O. Les sels neutres formés par cet acide ne contiennent qu'un atome de base ; ce second acide a été nommé *tartrélique*.

Et enfin en chauffant encore l'acide tartrélique, il perd toute son eau et se transforme en $C^8\ H^8\ O^{10}$, c'est-à-dire en acide tartrique anhydre.

On peut considérer l'acide tartralique comme formé par les combinaisons d'acide tartrique avec l'acide tartrélique.

Ces faits étant une fois posés, je vais maintenant donner les propriétés du premier acide, qui est l'acide tartralique.

Acide tartralique.

Quand j'ai commencé à étudier les modifications successives de l'acide tartrique, j'ai dû d'abord reconnaître à quelle température elles se reproduisaient ; je me suis assuré qu'en général elles se déterminaient toutes à la même température, mais seulement après des temps différens ; c'est-à-dire qu'après être arrivé à la température de 200° environ, qui est nécessaire pour faire fondre l'acide tartrique, il faut maintenir cette température constante, et c'est en la prolongeant qu'on voit apparaître successivement les modifications dont j'ai parlé.

J'opère en général sur quelques grammes seulement d'acide tartrique : il est important de ne pas prendre une trop grande quantité d'acide, parce qu'alors l'opération deviendrait longue, les modifications ne seraient plus aussi tranchées et les produits s'altéreraient très sensiblement : on peut opérer dans une cornue de verre ou mieux dans une capsule de porcelaine qu'on place au bain d'huile ; l'emploi d'une capsule permet de changer plus facilement les surfaces pendant l'opération. Lorsque l'acide tartrique est porté à une température de 200° environ, il commence par entrer en fusion, puis il perd ensuite des quantités d'eau très sensibles qui sont quelquefois accompagnées de vapeurs acides, surtout quand l'opération est menée un peu trop rapidement. En s'arrêtant quand la masse ne s'est pas encore colorée, il est facile de constater que l'acide tartrique a été modifié, il est devenu déliquescent, et se présente avec des propriétés chimiques toutes différentes.

Je tenais à m'assurer par une analyse que cet acide ainsi préparé ne différait de l'acide tartrique que par de l'eau. Je ne cite cette analyse que parce qu'elle a servi à me mettre sur la voie des modifications de l'acide tartrique. Il est évident que la matière que j'analysais ne pouvait pas être absolument pure, mais au moins elle devait m'indiquer quel était le corps que la chaleur avait fait perdre à l'acide tartrique.

Matière, 0,249

Eau	0,088
Acide carbonique	0,307

	Centièmes.	Atomes.		Théorie.
C.....	34,09	C^8	C.....	33,75
H.....	3,92	H^{11}	H.....	3,65
O.....	61,99	$O^{11.5}$	O.....	62,60
	100,00			100,00

On voit donc d'après cette analyse que l'acide tartrique que j'ai représenté par $C^8 H^8 O^{10} + 2 (H^2 O)$ a perdu un demi atome d'eau, et s'est transformé en $C^8 H^8 O^{10} + \frac{1}{2} (H^2 O)$.

Je m'étais assuré que l'acide analysé était presque pur, et qu'il ne contenait que des traces d'acide tartrélique.

Du reste cette analyse présentait quelques difficultés qui ont exigé des précautions particulières : l'acide tartralique obtenu directement, comme je viens de le dire, est extrêmement déliquescent ; il aurait été impossible de le peser et à plus forte raison de le pulvériser dans le mortier à analyse, sans qu'il n'attirât immédiatement humidité. J'ai d'abord commencé par faire la tare d'une petite feuille de plomb dans laquelle j'ai mis ensuite la quantité d'acide tartralique nécessaire pour faire l'analyse ; je l'ai bien enfermée dans la feuille de plomb, j'ai pu alors en déterminer exactement le poids à l'abri de l'humidité atmosphérique. J'ai ensuite introduit le petit paquet dans le tube à combustion ; en le chauffant, le plomb est entré en fusion, l'acide fondu s'est répandu sur l'oxide de cuivre, et l'analyse a marché avec régularité.

L'analyse que je viens de citer m'avait déjà démontré que l'acide tartralique différait de l'acide tartrique par une certaine proportion d'eau ; l'ensemble de ses pro-

priétés devait me le prouver d'une manière certaine; mais il fallait, pour étudier ses réactions, trouver un moyen de le purifier, c'est-à-dire de le débarrasser de l'acide tartrique qu'il pouvait retenir.

On sait que l'acide tartrique forme avec la chaux, la baryte, la strontiane, des sels qui sont sensiblement insolubles dans l'eau, tandis que l'acide tartralique, comme je l'ai reconnu, donne avec ces différentes bases des sels qui sont solubles dans l'eau : en traitant donc par le carbonate de baryte la masse qui provient de l'action de la chaleur sur l'acide tartrique et qui est formée par un mélange des acides tartrique et tartralique, on donne naissance à un tartrate de baryte insoluble, puis à un tartralate qui est très soluble : en décomposant alors le tartralate de baryte par l'acide sulfurique, avec les précautions employées en pareil cas, on obtient une dissolution d'acide tartralique pur.

On pourrait de même décomposer un tartralate de chaux soluble par l'acide oxalique; mais dans ce cas l'oxalate de chaux se dissout en petite quantité dans l'acide tartralique, et ne se précipite que fort lentement par l'agitation.

L'acide tartralique ainsi préparé jouit des propriétés suivantes : sa dissolution aqueuse est franchement acide, moins cependant que celle de l'acide tartrique; il est très déliquescent et ne cristallise pas; il est soluble dans l'alcool; il forme avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, des sels très solubles dans l'eau; les tartralates de chaux, de baryte, de strontiane sont aussi solubles dans l'eau : en général tous les sels peuvent être précipités de leur dissolution aqueuse par l'alcool.

L'acide tartralique obtenu directement peut se conserver indéfiniment lorsqu'il n'est pas en dissolution dans l'eau; mais dès qu'on le met en contact avec le liquide, il ne tarde pas à se combiner avec lui et le transforme alors en acide tartrique. Cette réaction se conçoit très facilement par l'inspection seule des formules suivantes : l'acide tartralique a été représenté par $C^8 H^8 O^{10} + 1\frac{1}{2}$ (^3HO). Il est évident qu'en le combinant avec un demi-atome d'eau, il doit se transformer en $C^8 H^8 O^{16} + 2$ (H^2O), c'est-à-dire en acide tartrique cristallisé.

Cette transformation, quand elle se fait à la température ordinaire, demande, pour être complète, un temps assez long, mais elle se détermine plus rapidement quand on porte la liqueur à l'ébullition.

Pour avoir la composition de l'acide tartralique dans les sels, j'ai analysé un sel de plomb qui a exigé pour la préparation des précautions que j'indiquerai tout à l'heure.

1° Sel, 0,385

Matière organique.....	0,175
Eau.....	0,050
Acide carbonique.....	0,233

Représentant la composition de ce sel en centièmes :

Oxide de plomb.....	54,55
Hydrogène.....	1,44
Carbone.....	16,74
Oxigène.....	27,27
	100,00

Il suit de là que la matière organique contenue dans ce sel est composée de

		Atomes.		Théorie.
C.....	36,81	C^8	C.....	36,81
H.....	3,17	H^8	H.....	3,03
O.....	60,02	O^{10}	O.....	60,18
	100,00			100,00

2° Sel, 0,610

Acide combiné.....	0,289
Eau.....	0,79
Acide carbonique	0,384

D'où en centièmes

Oxide de plomb.....	52,61
Hydrogène.....	1,43
Carbone.....	17,40
Oxigène.....	28,56
	100,00

La matière organique contenue dans le sel est donc composée de

C.....	36,73
H.....	3,03
O.....	60,24
	100,00

On voit donc que l'acide tartralique a dans les sels exactement la même composition que l'acide tartrique. Mais il existe entre ces deux acides une différence fondamentale : c'est que l'un, l'acide tartrique, prend deux atomes de base pour faire des sels neutres ; et l'autre, l'acide tartralique, ne prend qu'un atome et demi. C'est

du reste ce que les capacités de saturation des tartralates de chaux et de baryte vont démontrer.

Tartralates de chaux.

1°	Sel de chaux.....	0,475
	Sulfate de chaux.....	0,266
	Chaux	0,110
	Acide.....	0,365

Ce qui donne 23,1 pour cent de chaux.

2°	Sel de chaux.....	0,219
	Sulfate de chaux.....	0,121
	Chaux.....	0,050
	Acide.....	0,169

D'où 22,8 pour cent de chaux.

3°	Sel de chaux.....	0,2620
	Chaux.....	0,0598
	Acide.....	0,2022

D'où 22,8 pour cent de chaux.

En représentant le tartralate de chaux par l'atome d'acide tartralique $C^8H^4O^{10}$, un atome et demi de chaux et un atome et demi d'eau, la théorie donne 22,60 pour cent de chaux.

Tartralates de baryte.

1°	Sel de baryte.....	0,361
	Sulfate de baryte.....	0,240
	Baryte	0,157
	Acide.....	0,204

Ce qui donne 43,5 pour cent de baryte.

En exprimant la composition du tartralate de baryte par un atome d'acide tartralique, un atome et demi de baryte et un atome et demi d'eau, la théorie donne 43,9 pour cent de baryte.

On s'étonnera probablement de ne pas me voir citer ici les capacités de saturation d'autres sels, comme des tartralates de potasse, de soude, de plomb, d'argent; cependant je dois dire que j'ai passé bien du temps pour tâcher d'obtenir ces sels dans des états constans, et que je n'ai jamais pu y parvenir; on verra même tout à l'heure que la purification de ces sels est tout-à-fait impossible, et que les moyens qu'on pourrait employer pour les purifier, seraient précisément ceux qui les altéreraient.

En effet, on a vu par les capacités de saturation que j'ai citées, qu'un tartralate devait être représenté d'une manière générale par $C^8\ H^8\ O^{10} + 1\frac{1}{2}\ MO$. Les sels de chaux et de baryte contiennent en outre un atome et demi d'eau, mais qui ne doit pas être considéré comme de l'eau de constitution; car on sait qu'en général les sels de chaux et de baryte formés par les acides organiques retiennent toujours toute l'eau avec laquelle l'acide isolé se trouve combiné. Du reste, l'analyse du sel de plomb que j'ai citée démontre parfaitement que cette eau peut être éliminée par certaines bases.

En comparant la composition d'un tartralate avec celle d'un tartrate, il est facile de comprendre le genre d'altération que les tartralates peuvent éprouver dans l'eau; je vais prendre pour exemple un tartralate de chaux qui est soluble.

La dissolution aqueuse, qui est d'abord parfaitement

transparente et tout-à-fait neutre au papier de tournesol, ne tarde pas à se troubler, elle laisse déposer, après quelques heures, des cristaux grenus de tartrate de chaux, et devient très fortement acide : on peut du reste représenter cette décomposition par une formule. Je prendrai 4 atomes de tartralate de chaux pour éviter les fractions.

$$C^{32}\ H^{30}\ O^{40} + 6\ (CaO) + H^4\ O^2 = C^{24}\ H^{26}\ O^{30} + 6\ (CaO) + C^8\ H^8\ O^{10} + H^4\ O^2.$$

On voit donc que 4 atomes de tartralate de chaux, réagissant sur une certaine quantité d'eau, se transforment en 3 atomes de tartrate de chaux et 1 atome d'acide tartrique libre. On peut rendre cette décomposition très prompte en portant la liqueur à l'ébullition.

Tous les tartralates éprouvent de la part de l'eau une décomposition analogue; ainsi, par exemple, un tartralate de plomb qu'on prépare par double décomposition et qu'on lave sur un filtre, se décompose à la longue en tartrate ordinaire. L'eau bouillante exerce dans tous ces phénomènes une action beaucoup plus rapide que l'eau froide.

L'action des bases sur les tartralates est encore fort intéressante à connaître dans la préparation des sels, car elle transforme en fort peu de temps un tartralate en tartrate; ce qui du reste se conçoit fort bien, puisqu'on sait que les sels ne diffèrent que par la proportion de bases qu'ils renferment.

Telles sont à peu près toutes les réactions que présentent les tartralates. On verra maintenant, je pense,

toutes les difficultés que je devais éprouver à préparer des sels constans.

En effet, pour obtenir des sels par double décomposition, on commence toujours par en préparer de cristallisés; mais j'ai dit précédemment que dans le cas qui m'occupe il était impossible de mettre les sels en contact avec l'eau, ils s'altèrent immédiatement; et quant à l'alcool il ne les dissout pas.

J'ai essayé bien souvent de préparer des tartralates de plomb par double décomposition en commençant par saturer exactement de l'acide tartralique par de la potasse ou de l'ammoniaque, puis en précipitant la liqueur par de l'acétate ou de l'azotate de plomb; mais dans ce cas le sel insoluble qui se précipitait, retenait toujours des quantités assez sensibles du tartralate soluble qui avait été employé.

Il ne me restait qu'un seul moyen pour préparer les tartralates de plomb, c'était de précipiter l'acide libre par l'azotate de plomb; c'est aussi le procédé que j'ai employé pour préparer les sels qui m'ont servi à déterminer la composition de l'acide tartralique dans les sels. Ces sels étaient presque toujours avec un léger excès d'acide, c'est-à-dire contenaient une petite quantité de tartralate de plomb; mais s'ils ne pouvaient pas servir à déterminer le poids d'atome de l'acide, au moins leur analyse devait-elle donner la composition de l'acide anhydre.

Quand le sel de plomb a été ainsi précipité, il faut le laver sur un filtre et tâcher que le lavage marche avec la plus grande rapidité : on doit s'arrêter dès que les réactifs n'indiquent plus dans les eaux de lavage la présence

du sel de plomb qui a servi à la précipitation. On conçoit, en effet, que si le sel de plomb était lavé pendant trop long-temps, il finirait par se décomposer entièrement en tartrate. J'ai constaté qu'un sel de plomb qui avait été lavé pendant 24 heures à l'eau froide était entièrement transformé en tartrate; ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donnait un acide présentant toutes les réactions de l'acide tartrique. Il faut bien aussi se garder d'employer de l'eau chaude pour laver le sel de plomb, sa décomposition se ferait encore avec plus de rapidité. J'ai vu qu'en général il ne fallait pas que la préparation d'un sel de plomb durât plus de dix à quinze minutes. Quand le sel a été bien lavé, on le dessèche autant que possible entre des doubles de papier, puis on le porte sous la machine pneumatique.

La préparation des tartralates de chaux et de baryte m'a présenté beaucoup moins de difficultés; aussi on a vu que ce sont les sels qui m'ont servi à déterminer le poids d'atome de l'acide tartralique. Je les ai toujours préparés en traitant l'acide par un excès de carbonate de baryte ou de chaux; dans ce cas il était évident que le carbonate en excès étant insoluble, ne pouvait pas réagir sur le sel et le transformer en tartrate, comme l'auraient fait les bases isolées. Les tartralates étant solubles dans l'eau, il m'était par cela même possible de les séparer des tartrates qui sont insolubles; leur préparation ne demandant que quelques minutes, je pouvais immédiatement les précipiter par l'alcool et par conséquent les soustraire à l'influence de l'eau. Enfin, lorsque les sels ont été préparés avec les précautions que j'ai indiquées, ils se sont toujours présentés dans un état con-

stant. Je suis peut-être entré ici dans des détails trop circonstanciés en parlant de la préparation des tartralates: mais c'est que j'ai cru devoir exposer toutes les difficultés que j'ai rencontrées dans la détermination du poids d'atome de l'acide tartralique, et dans le cas particulier qui m'occupait, c'était précisément cette détermination qui se trouvait le point important à résoudre. En résumant ici en quelques mots tout ce que je viens de dire sur l'acide tartralique, on voit que la chaleur a fait perdre à l'acide tartrique une partie de son eau de constitution, et qu'il en est résulté un équilibre momentané entre l'acide anhydre et l'eau qui lui est restée. Cet équilibre n'est pas stable, il tend toujours à revenir à l'état d'acide tartrique; c'était précisément cet état de transition qu'il était difficile de déterminer. Cet acide une fois obtenu et mis en présence d'une base devait, d'après toutes les observations qui ont été faites, surtout par M. Graham, prendre une quantité de base égale à l'eau qu'il contenait à l'état isolé, et constituer par conséquent des sels particuliers.

Mais doit-on considérer et cet acide et ces sels comme étant essentiellement différens de l'acide tartrique et des tartrates? Je crois, pour ma part, que c'est toujours de l'acide tartrique anhydre qui entre dans les sels, mais qui se trouve là seulement dans un état particulier (1).

Je vais maintenant passer à la modification suivante, que j'ai nommée acide tartrélique.

---

(1) J'ai cru devoir adopter des noms particuliers pour désigner les modifications successives de l'acide tartrique, et ne pas employer ceux dont on se sert d'habitude pour nommer les acides produits par

Cet acide s'obtient en chauffant toujours à une température d'environ 180° l'acide tartralique, qui perd encore de l'eau et qui se transforme en acide tartrélique dont la composition est représentée par la formule $C^8 H^8 O^{10} + H^2O$. On se rappelle que l'acide tartralique était représenté par $C^8 H^8 O^{10} + 1\frac{1}{2}(H^8 O)$; on voit donc que par l'action de la chaleur il a perdu un demi-atome d'eau : l'acide tartrélique se présente avec les propriétés suivantes, lorsqu'il est obtenu par l'action directe de la chaleur sur l'acide tartrique.

Acide tartrélique.

Il est légèrement coloré, soluble dans l'eau et l'alcool, déliquescent, mais beaucoup moins que l'acide tartralique; il a une saveur acide, il ne cristallise pas.

J'ai voulu m'assurer par une analyse directe que cet acide différait de l'acide tartralique par de l'eau. Les difficultés dont j'ai parlé en traitant de l'analyse de l'acide tartralique, se sont de nouveau présentées quand il a fallu analyser l'acide tartrélique.

En effet, je me trouvais encore dans l'impossibilité de purifier mon acide par l'eau, puisqu'il ne tarde pas à s'y altérer; il fallait donc l'analyser tel qu'il se produirait dans la cornue, et tâcher cependant de ne pas laisser de l'acide tartralique non transformé; il fallait éviter aussi

---

la chaleur, parce qu'il m'a semblé que les corps que j'étudiais ici n'étaient pas encore des produits pyrogénés ou de décomposition. Je pense ensuite que les noms que j'ai pris ont peut-être l'avantage d'indiquer l'ordre dans lequel les modifications se produisent.

que l'acide fût mélangé à de l'acide tartrique anhydre. L'acide que j'ai analysé a été préparé très lentement avec une chaleur modérée, et je me suis assuré par des caractères positifs que cet acide était aussi pur que le mode de préparation le permettait.

Matière employée, 0,328

Eau	0,110
Acide carbonique	0,410

	Centièmes.	Atomes.		
C.....	34,56	C^8	C.....	34,46
H.....	3,72	H^{10}	H.....	3,51
O.....	61,72	O^{11}	O.....	62,03
	100,00			100,00

J'ai déterminé la composition de l'acide tartrélique anhydre en analysant des sels de plomb préparés par précipitation.

Sel employé, 0,518

Acide combiné	0,275
Eau	0,085
Acide carbonique	0,365

En représentant d'après ces données la composition du sel en centièmes, on obtient les nombres suivans :

Oxide de plomb.....	46,91
Hydrogène.....	1,82
Carbone.....	19,48
Oxigène.....	31,79
	100,00

La matière organique contenue dans ce sel a donc pour composition :

		Atomes.	Théorie.
C.....	36,69	C^8	36,81
H.....	3,43	H^8	3,01
O.....	59,88	O^{10}	60,18
	100,00		100,00

On voit donc que c'est encore de l'acide tartrique anhydre qui entre dans les sels. Mais l'acide tartrélique diffère de l'acide tartrique en ce que, pour former des sels neutres, il ne prend qu'un seul atome de base. C'est du reste ce que les capacités de saturation vont prouver.

Sels de chaux.

1°	Sel de chaux.....	0,196
	Chaux.....	0,034
	Acide.....	0,162

Ce qui donne 17,34 pour cent de chaux.

2°	Sel de chaux.....	0,302
	Chaux.....	0,053
	Acide.....	0,249

D'où 17,5 pour cent de chaux.

En représentant le tartrélate de chaux par $C^8\ H^8\ O^{10} + CaO$. La théorie donnerait 17,71 pour cent de chaux.

Sels de baryte.

1°	Sel de baryte....	0,147
	Baryte	0,053
	Acide.....	0,094

Ce qui donne 36,05 pour cent de baryte.

2°	Sel de baryte....	0,310
	Baryte	0,114
	Acide.....	0,196

D'où 36,7 pour cent de baryte.

En donnant au tartrélate de baryte la formule suivante $C^8 H^4 O^{10} + BaO$. La théorie donne 36,6 pour cent de baryte.

Il y a dans la composition de ces sels quelque chose de remarquable, c'est que les sels de chaux et de baryte seraient anhydres : il est bien fâcheux que l'analyse immédiate de ces sels par l'oxide de cuivre ne donne pas de résultats certains ; car dans ce cas j'aurais bien désiré contrôler les capacités de saturation par des analyses immédiates; mais les analyses que j'ai tentées à ce sujet sont loin de donner des résultats satisfaisans. Si du reste les tartrélates avaient contenu un atome d'eau, comme on aurait pu s'y attendre, ils auraient été isomères avec les bitartrates.

En se reportant à la composition de l'acide tartrélique, il sera très facile de comprendre les réactions qu'il doit présenter et les décompositions que l'eau doit lui faire éprouver. Quand on fait une dissolution aqueuse de cet acide, on peut alors constater toutes les propriétés qui

ne permettent pas de le confondre avec l'acide tartralique. Lorsque, par exemple, on le traite par des dissolutions d'acétate de chaux ou de baryte, il forme des tartrélates insolubles qui se précipitent sous forme sirupeuse : on se rappelle que les tartralates correspondans étaient, au contraire, solubles dans l'eau ; mais si on abandonne la dissolution aqueuse d'acide tartrélique pendant quelque temps, elle finit par perdre ses propriétés, et passant par l'état intermédiaire d'acide tartralique, elle se transforme complétement en acide tartrique.

Ces modifications, qui pouvaient en quelque sorte se prévoir, puisque j'ai dit que l'acide tartrélique ne différait des acides précédens que par de l'eau, se font lentement à la température ordinaire, et plus rapidement lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition.

On concevra de même que les tartrélates par l'action de l'eau devront se décomposer d'abord en tartralates, puis ensuite en tartrates ; il se régénère dans ce cas de l'acide tartrique qui reste en dissolution dans l'eau.

On peut représenter la décomposition finale que ces sels éprouvent dans l'eau par la formule suivante :

$$\overbrace{C^{16}\,H^{10}\,O^{20} + 2\,M\,O}^{\text{2 at. de tartrélate.}} = \overbrace{C^{8}\,H^{8}\,O^{10} + 2\,M\,O}^{\text{1 at. de tartrate.}} + \underbrace{C^{8}\,H^{8}\,O^{10} + 2\,(H^{2}\,O)}_{\text{Acide tartrique.}}.$$

J'insisterai fort peu sur toutes ces décompositions, qui se font toujours et dans les mêmes conditions et par les mêmes agens ; je dirai seulement ici que l'acide tartré-

lique et les tartrélates m'ont paru beaucoup moins stables que les tartralates et l'acide tartralique.

Les tartrélates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont solubles dans l'eau ; mais l'alcool peut les précipiter de leur dissolution.

L'étude complète des tartrélates était, il me semble, tout-à-fait impossible ; car on a vu, par ce qui précède, qu'ils ne sont stables qu'autant qu'on les préserve de l'action de l'eau, qui réagit immédiatement sur eux et les modifie. Il résulte seulement des expériences que j'ai faites sur ces sels, que l'acide tartrélique a une grande tendance à former des sels acides, variables et peu définis ; cela ferait penser que lorsqu'on enlève ainsi graduellement à un acide cette eau qu'on nomme eau de constitution, et qui semble être destinée à donner en quelque sorte la mesure de la capacité de saturation d'un acide, on lui fait perdre la propriété de former des sels aussi constans.

Ce n'est pas à la production de l'acide tartrélique que se borne l'action de la chaleur sur l'acide tartrique ; quand on continue toujours à chauffer l'acide à une température qui ne doit pas dépasser 180°, on ne tarde pas à reconnaître que l'aspect de la matière change sensiblement ; elle se boursouffle, elle devient infusible ; si on la met ensuite en contact avec l'eau, de déliquescente qu'elle était d'abord, elle est devenue insoluble dans l'eau, elle forme une gelée avec elle ; on peut alors laver la matière insoluble à grande eau pour la débarrasser de l'excès d'acide tartrélique qu'elle contient, ou la comprimer fortement, afin d'enlever mécaniquement autant d'eau que possible, et on la porte sous la machine pneu-

matique. Ce corps ainsi obtenu n'est autre chose que de l'acide tartrique anhydre qui jouit des propriétés suivantes.

Acide tartrique anhydre.

L'acide tartrique anhydre est blanc quand il a été préparé avec soin, mais il a quelquefois une couleur légèrement jaunâtre. Pour préparer cet acide sans coloration sensible, il faut prendre quelques précautions que l'expérience m'a apprises.

J'ai dit précédemment que l'acide tartrique anhydre pour se produire demandait une température de 180° environ; mais quand on a obtenu de l'acide tartrique anhydre, et qu'on le maintient pendant quelque temps à cette température, on le voit se colorer et s'altérer très sensiblement : ainsi donc, si la préparation de l'acide tartrique anhydre durait trop long-temps, les parties qui se sont produites les premières seraient déjà altérées avant la fin de l'opération. Il est donc important, pour avoir de l'acide tartrique anhydre pur, de mener l'opération promptement; ce qu'il serait en général fort difficile d'exécuter au bain d'huile.

Je prépare ordinairement l'acide tartrique anhydre en mettant dans une capsule de porcelaine 15 à 20 grammes d'acide tartrique en poudre, et je pose le tout sur un petit fourneau dans lequel j'ai mis quelques charbons ardens; l'acide fond d'abord, puis passe rapidement par les différens degrés dont j'ai parlé, et donne enfin naissance à une masse très boursoufflée, blanche, qui n'est autre chose que de l'acide tartrique anhydre : l'opération ne doit pas durer plus de quatre à cinq mi-

nutes. Je détache la masse de la capsule, je la porte dans une petite étuve à huile de M. Gay-Lussac, et je la chauffe pendant quelques instans à une température de 150° environ.

J'ai remarqué que l'acide tartrique anhydre, quand il a été ainsi chauffé pendant quelque temps, ne forme plus de gelée avec l'eau, et se laisse plus facilement laver. Je comprime la masse lorsque les eaux de lavage ne sont plus acides, puis je la porte sous la machine pneumatique. Il faudrait bien se garder de dessécher immédiatement cet acide dans l'étuve, car l'eau qu'il retient encore sous l'influence d'une température élevée, agirait sur lui et l'hydraterait sensiblement. J'ai reconnu que l'acide desséché rapidement sous une bonne machine pneumatique n'est jamais altéré; car, en supposant que l'eau l'eût hydraté, elle l'aurait transformé en acide tartrélique qui est soluble dans l'eau, et je me suis assuré bien des fois que l'acide tartrique anhydre desséché sous la machine pneumatique, puis traité par l'eau, ne donnait rien de soluble; mais il faut toutefois prendre la précaution de ne mettre l'acide sous la machine pneumatique qu'après l'avoir fortement desséché entre des doubles de papier-joseph; car si on lui laissait trop d'eau, la dessiccation dans le vide serait lente, et pourrait alors former un peu d'acide tartralique.

L'acide tartrique anhydre ainsi purifié est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et l'éther; il a une saveur très faiblement acide. Quand on le laisse plusieurs heures en contact avec l'eau, il ne tarde pas à s'altérer et se transforme successivement en acide tartrélique, tartralique et tartrique; ces modifications se font rapidement dans l'eau

bouillante; j'ai dit tout à l'heure que l'alcool ne les dissolvait pas, on pourrait croire alors que dans la préparation de cet acide il serait avantageux, pour éviter l'emploi de l'eau, d'employer l'alcool pour le débarrasser de l'acide tartrélique qu'il retient; j'ai reconnu que dans ce cas l'acide anhydre retenait toujours des traces d'alcool que la dessiccation ne pouvait plus lui enlever sans l'altérer.

L'acide tartrique anhydre m'a présenté la composition suivante :

	1°	2°	3°	4°	5°
Matière employée..	0,337	0,371	0,501	0,392	0,339
Eau.....	0,100	0,104	0,146	perdue	0,110
Acide carbonique..	0,455	0,497	0,674	0,522	0,451

	1°	2°	3°	4°	5°	Atom.	Théorie.
C....	37,3	37,04	37,19	36,9	36,78	C^8	36,81
H....	3,3	3,11	3,23	»	3,30	H^8	3,01
O....	59,4	59,85	59,58	»	59,92	O^{10}	60,18
	100,0	100,00	100,00	»	100,00		100,00

On a pu remarquer dans les analyses que je viens de citer, un léger excès de charbon : cela provient de la formation d'une petite quantité de matière colorante qui se produit quelquefois à la température à laquelle l'acide tartrique anhydre prend naissance. J'ai dit précédemment quelle était l'action de l'eau sur l'acide tartrique anhydre; il me reste à parler de celle des bases : quand on met l'acide tartrique anhydre en contact avec une dissolution de potasse, il s'y dissout presque immédiatement; il devient ensuite impossible de le précipiter de cette dissolution par un acide; ce qui indique bien

que la base lui a fait éprouver une modification. C'est qu'en effet il s'est transformé soit en tartrélate, en tartralate ou en tartrate ; cela dépend du temps pendant lequel il a été en contact avec la potasse, mais surtout de la quantité de base qu'on lui a donnée : ce fait se conçoit très bien, puisque je crois avoir démontré par les expériences précédentes que les acides que j'ai étudiés ne diffèrent entre eux que par la quantité de base qu'ils peuvent prendre.

J'ai mis l'acide tartrique anhydre en contact avec le gaz ammoniac, j'ai constaté qu'il y avait absorption avec dégagement de chaleur ; mais la réaction n'a pas encore été étudiée d'une manière assez complète pour en parler ici.

Après avoir reconnu que toutes les modifications de l'acide tartrique ne provenaient que de l'eau que la chaleur lui avait fait perdre, j'ai voulu savoir si les corps très avides d'eau, comme l'acide sulfurique, chauffés avec l'acide tartrique, pourraient produire les modifications dont j'ai parlé. J'ai vu, en effet, que l'acide tartrique chauffé à une température modérée avec trois ou quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré, était modifié exactement comme par la chaleur, et pouvait alors être transformé en acide tartralique et tartrélique ; seulement je n'ai jamais pu obtenir d'acide tartrique anhydre par ce moyen. Cette opération doit être menée lentement pour éviter toute coloration ; et quand on pense que la réaction est terminée, ce qui s'annonce en général par un dégagement très faible d'acide sulfureux, on arrête l'opération, on sature par du carbonate de chaux ou de baryte. On obtient alors des sels

que j'ai bien souvent analysés, et qui ont la même composition que ceux obtenus par l'action de la chaleur sur l'acide tartrique.

Ce sont surtout les tartralates que j'ai obtenus par cette méthode, parce que souvent le grand excès d'acide sulfurique qu'on est obligé d'employer réagit sur la matière organique avant la formation d'acide tartrélique. Cette action de l'acide sulfurique sur l'acide tartrique m'a paru importante, parce qu'elle peut dans certains cas trouver une application utile : en effet, si d'autres acides que l'acide tartrique peuvent, comme je l'ai déjà constaté, être modifiés par l'acide sulfurique, on conçoit que ces acides dans leurs combinaisons ne prendront plus la même quantité de base : or, on sait que souvent, et avec juste raison, partant de la composition générale des éthers, on s'est servi de cette composition pour déterminer le poids d'atome d'un acide; on conçoit que si pour former cet éther on a employé un grand excès d'acide sulfurique, l'acide organique pourra dans ce cas avoir subi une modification de l'ordre de celles que j'ai observées dans l'acide tartrique, et la composition de l'éther pourrait être changée.

Enfin, je crois que des phénomènes analogues peuvent quelquefois se présenter, et qu'il est peut-être bon de se tenir en garde contre eux; il est important de savoir que l'acide sulfurique peut dans certaines conditions prendre de l'eau à un composé organique, et par cela même changer la capacité de saturation : ce fait pourrait peut-être trouver une application dans des phénomènes d'éthérification dont je ne puis m'occuper ici.

Après avoir étudié toutes les modifications de l'acide

tartrique, je ne pouvais me dispenser d'examiner sous le même point de vue l'acide paratartrique et de voir si cet acide, qui présente avec l'acide tartrique des points de ressemblance si frappans, se comporterait de la même manière sous les mêmes influences, et si l'isomérie qui unit ces deux acides se reproduirait encore jusque dans les modifications correspondantes.

Je dois dire par avance que l'acide paratartrique, chauffé comme l'acide tartrique, a donné naissance à des modifications tout-à-fait semblables : cette circonstance fera même que j'insisterai peu sur les propriétés des nouveaux acides produits par l'acide paratartrique ; car je n'aurais qu'à répéter ce que j'ai dit pour l'acide tartrique : il s'est toutefois présenté dans la série des transformations de l'acide paratartrique quelques particularités importantes qui dépendent de la nature même de l'acide, et dont je parlerai lorsqu'elles se présenteront.

Action de la chaleur sur l'acide paratartrique.

Lorsqu'après avoir pulvérisé l'acide paratartrique, on le soumet à une température de 150° environ, il perd, comme on le sait, la moitié de l'eau qu'il contient, et présente alors la même composition que l'acide tartrique cristallisé. Cet acide, porté à une température même de 200°, ne subit pas ordinairement de modification ; ce n'est qu'à une température plus élevée qu'il commence à entrer en fusion et qu'il présente les altérations dont j'ai maintenant à parler.

Cette dernière circonstance que je viens d'indiquer est assez fâcheuse, car elle a rendu souvent assez diffi-

cile l'examen des différens corps qui se produisent par la chaleur, en raison de la température fort élevée qui est nécessaire pour les former, et par conséquent de la rapidité avec laquelle ils succèdent les uns aux autres. Néanmoins, avec quelques précautions, il m'a été possible de saisir les principales modifications que produit l'acide paratartrique. Le premier acide qui se forme est celui qui correspond à l'acide tartralique, il a été nommé acide paratartralique.

Cet acide s'obtient absolument de la même manière que l'acide tartralique, et présente des propriétés qui ont les plus grandes analogies avec celles de ce dernier acide.

Pour le produire on commence par pulvériser l'acide paratartrique, on l'introduit dans une capsule de porcelaine, puis on le porte immédiatement à la température qui détermine sa fusion ; il ne tarde pas alors à perdre une partie de son eau de constitution : on arrête l'opération lorsque l'acide est encore incolore et parfaitement fluide.

On dissout la masse dans l'eau, on la sature par du carbonate de baryte; l'excès d'acide paratartrique qu'il est utile de laisser, forme avec la baryte un sel insoluble, tandis qu'au contraire le paratartrate de baryte est soluble ; on filtre, puis on décompose le sel de baryte par l'acide sulfurique; l'acide paratartralique ainsi obtenu est blanc, soluble dans l'eau, et l'alcool, très déliquescent, formant avec la potasse, la soude et l'ammoniaque des sels solubles et incristallisables; les sels de baryte, de strontiane et de chaux sont aussi solubles dans l'eau.

Il a, comme l'acide tartralique, la même composition que l'acide paratartrique dans les sels.

Je citerai ici l'analyse d'un sel de plomb.

Sel employé, 0,631

Acide employé.....	0,315
Eau.....	0,087
Acide combiné.....	0,417

Représentant la composition de ce sel en centièmes, on a

Oxide de plomb	50,07
Hydrogène.....	1,53
Carbone.....	18,00
Oxigène.....	30,40
	100,00

La matière organique contenue dans ce sel a donc la composition suivante :

		Atomes.	Théorie.
C.....	36,60	C^8	36,51
H.....	3,06	H^8	3,01
O.....	60,34	O^{10}	60,18
	100,00		100,00

J'ai déterminé le poids d'atome de l'acide paratartralique en analysant les sels de baryte et de chaux ; je lui ai trouvé exactement la même capacité de saturation que l'acide tartralique.

Comme ce dernier il prend un atome et demi de base pour former des sels neutres : je vais citer quelques unes de ses capacités.

Sels de chaux.

1°	Sel de chaux....	0,539
	Chaux.....	0,114
	Acide combiné...	0,425

D'où 21,1 pour cent de chaux.

2°	Sel de chaux....	0,459
	Chaux.....	0,097
	Acide combiné...	0,362

D'où 21,1 pour cent de chaux.

En représentant le paratartrate de chaux comme formé par un atome d'acide, un atome et demi de chaux et deux atomes et demi d'eau, la théorie donnerait 21,6 pour cent de chaux.

Sels de baryte.

1°	Sel de baryte....	0,313
	Baryte.....	0,135
	Acide combiné...	0,178

D'où 43,1 pour cent de baryte.

2°	Sel de baryte.....	0,217
	Baryte.....	0,094
	Acide combiné...	0,123

D'où 43,3 pour cent de baryte.

En exprimant la composition du paratartralate de baryte par un atome d'acide, un atome et demi de base et un atome et demi d'eau, la théorie donne 43,9 pour

cent de baryte. On voit donc, par ce qui précède, que l'acide paratartralique est tout-à-fait isomérique avec l'acide tartralique.

Du reste, je ne donnerai ici aucunes particularités sur cet acide et sur ces sels, parce qu'ils se comportent dans toutes les circonstances exactement comme l'acide tartralique, les décompositions qu'ils éprouvent sont tout-à-fait du même ordre et se font sous les mêmes influences. Ainsi, par exemple, l'acide paratartralique se transforme dans l'eau en acide paratartrique, et les paratartralates en paratartrates, puis en acide paratartrique libre.

J'avais lieu de penser que l'acide paratartralique, chauffé avec précaution, devait aussi donner naissance à un acide correspondant à l'acide que j'ai nommé tartrélique, et qui a la propriété de ne prendre qu'un seul atome de base. J'ai en effet obtenu cet acide par les mêmes méthodes que celles que j'ai indiquées en parlant de l'acide tartrélique, et je l'ai nommé *paratartrélique*. J'ai analysé des sels de plomb préparés par précipitation, pour avoir la composition de cet acide dans les sels, je citerai :

1° Sel employé, 0,486

Acide combiné	0,276
Eau.....	0,084
Acide carbonique	0,368

D'où la composition en centièmes :

Oxide de plomb....	43,10
Hydrogène.....	1,91
Carbone.....	22,99
Oxigène.....	31,90
	100,00

La matière organique contenue dans ce sel a donc la composition suivante :

		Atomes.	Théorie.
C.....	36,8	C^8	36,81
H.....	3,3	H^8	3,01
O.....	59,9	O^{10}	60,18
	100,0		100,00

2° Sel employé, 0,6245

Acide combiné.....	0,322
Eau.....	0,090
Acide carbonique.....	0,435

D'où la composition en centièmes :

Oxide de plomb....	48,43
Hydrogène.....	1,59
Carbone.....	19,26
Oxigène.....	30,72

La matière organique contenue dans ce sel a donc pour composition :

C.....	36,81
H.....	3,01
O.....	60,18
	100,00

J'ai éterminé la capacité de saturation de cet acide en analysant des sels de chaux et de baryte.

Sel de chaux....	0,298
Chaux.....	0,052
Acide.....	0,246

D'où 17,4 pour cent de chaux.

Sel de baryte....	0,344
Baryte.....	0,124
Acide.....	0,220

D'où 36,04 de baryte pour cent.

En représentant ces paratartrélates comme formés par un atome d'acide et un atome de base, la théorie donnerait 17,65 pour cent de chaux dans le sel de chaux, et 36,7 pour cent de baryte dans celui de baryte.

Je n'ai encore rien de particulier à dire de cet acide, si ce n'est qu'il a la plus grande analogie avec l'acide tartrélique, et qu'il se décompose comme lui sous l'influence des mêmes agens.

Enfin, lorsqu'on chauffe l'acide paratartrélique avec précaution, il perd encore de l'eau, ne tarde pas à se boursouffler considérablement et se transforme en acide paratartrique anhydre. Je citerai ici quelques analyses de cet acide :

	1°	2°	3°
Matière employée....	0,408	0,435	0,3355
Eau.....	0,113	0,124	0,095
Acide carbonique....	0,553	0,585	0,448

	1°	2°	3°	Atomes.	Théorie.
C.....	37,40	37,1	36,92	C^8	36,81
H.....	3,04	3,1	3,14	H^8	3,01
O.....	59,56	59,8	59,94	O^{10}	60,18
	100,00	100,0	100,00		100,00

Cet acide ressemble beaucoup à l'acide tartrique anhydre, comme lui il est soluble dans l'eau et fait gelée avec elle ; il a une saveur faiblement acide. Mis en contact avec l'eau, il se transforme successivement en acide paratartrélique, paratartralique et paratartrique. On voit donc que l'acide paratartrique dans toutes ses modifications a donné naissance à des produits non seulement isomériques avec ceux de l'acide tartrique, mais qui ont avec ces derniers la plus grande ressemblance.

Tels sont à peu près tous les phénomènes que j'ai observés sur les acides tartrique et paratartrique ; on pourrait les résumer en quelques mots et dire qu'ils viennent se ranger à côté de ceux que M. Graham a le premier observés sur l'acide phosphorique, et qui prouvent que l'eau de constitution d'un acide paraît avoir une influence telle sur sa capacité de saturation, que la quantité de base qu'il prend pour former un sel neutre, est en quelque sorte déterminée exactement par la quantité d'eau de constitution qu'il retient à l'état isolé.

En parlant des modifications que la chaleur fait éprouver aux acides tartrique et paratartrique, je n'ai signalé que celles qui par leurs réactions bien tranchées ont pu être isolées assez facilement ; mais pour cela je n'ai pas voulu dire que celles que j'ai étudiées fussent les seules ; je serais porté à croire, au contraire, qu'il en existe

d'intermédiaires, mais qu'il m'a été impossible de les isoler d'une manière satisfaisante. Mon but dans ce travail était seulement de bien démontrer la relation curieuse qui existait entre l'eau de constitution d'un acide organique et sa capacité de saturation.

Je citerai même à ce sujet un résultat que j'ai obtenu bien souvent et qui me paraît important : quand on prépare de l'acide tartrique anhydre, et qu'on a déjà formé une grande quantité de cet acide, si on vient à traiter par l'acétate de plomb la portion de l'acide qui n'est pas encore transformée en acide anhydre, on obtient un sel qui contient bien moins de base que le tartrélate de plomb, et la quantité de base est d'autant plus petite que l'on s'approche plus de l'acide anhydre; on voit ainsi disparaître graduellement les propriétés acides jusqu'au moment où le tout est transformé en acide anhydre ; mais ce dernier corps ne peut plus être considéré comme un acide.

Ce fait paraîtrait démontrer qu'il existe entre l'acide tartrélique et l'acide tartrique anhydre un ou plusieurs états intermédiaires ; mais je n'ai pu que constater leur existence, car les moyens me manquaient pour opérer leur séparation.

Nota. En terminant, je dois dire que pendant la durée de mon travail, qu'il n'a pas dépendu de moi de rendre moins long, il a été publié sur l'acide tartrique différens mémoires ; je citerai ici celui de M. Erdmann : dans son mémoire M. Erdmann cite quelques unes de mes expériences, qui en effet étaient terminées à cette époque.

Je crois avoir démontré, par ce qui précède, que le sel qui a été analysé par M. Erdmann, était un tartrate de plomb; car depuis la publication du mémoire de M. Erdmann, j'ai bien des fois répété cette expérience, et j'ai toujours vu qu'un sel de plomb préparé par la méthode qu'il indique, qu'on faisait ensuite bouillir pendant long-temps dans l'eau, et qu'on décomposait alors par l'hydrogène sulfuré, donnait immédiatement de l'acide tartrique. Du reste, cette observation n'attaque en rien toutes les autres parties intéressantes du travail de M. Erdmann.

Dans la seconde partie de mon mémoire j'espère prouver que les phénomènes dont j'ai parlé peuvent s'étendre à d'autres acides organiques.

Ce Mémoire, d'après les conclusions d'une Commission dont M. Dumas était rapporteur, a été inséré dans le Recueil des Savans étrangers.

Sur quelques Circonstances de la Cristallisation dans les Filons;

PAR M. J. FOURNET,
Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon; 1838.

Un heureux concours de circonstances m'a permi d'examiner depuis quelques années les mines de Chessy et de Saint-Bel, un grand nombre de gîtes de plomb du Lyonnais, ceux de fer et de cuivre des Alpes, celui de manganèse de Romanèche, et diverses masses pierreuses

d'une origine identique à celle de plusieurs veines métallifères ; en sorte que je puis donner une certaine généralité aux résultats de mes études sur les filons. Cependant, pour éviter la confusion, je me bornerai en ce moment à développer une première série de faits de quelque importance, non seulement sous les rapports théoriques, mais encore sous le point de vue industriel ; car chaque découverte que l'on fait sur les filons offre cela d'avantageux qu'elle est d'une application presque immédiate.

Pour bien préciser les questions que je vais aborder, je dois d'abord résumer brièvement quelques notions générales.

Il est démontré en géologie que les filons ont été ordinairement produits à la suite de commotions du sol, en vertu desquelles les matières émanées de la profondeur ont été introduites dans les fissures transversales ou parallèles aux feuillets du terrain encaissant.

Sans vouloir appuyer ici aucune théorie, je me bornerai à faire observer que ces matières ont pu quelquefois arriver par voie de sublimation ; mais ce n'est pas le cas général ; car plus ordinairement elles offrent des caractères que l'on peut attribuer à une formation aqueuse ; d'un autre côté, les marques positives de ramollissement, de boursoufflement des roches encaissantes, et aussi la soudure quelquefois intime qui existe entre la masse des filons et ses épontes, tendent à démontrer qu'elles ont été introduites très souvent dans un état de liquéfaction. Ainsi, par exemple, le granit qui encaisse le filon de Romanèche nous montre fréquemment des masses en partie intactes, en partie aussi scorifiées et

bulleuses, lesquelles passent à leur tour à des silicates homogènes et pierreux offrant tous les caractères de la fusion parfaite ; en sorte que l'on ne saurait conserver aucun doute sur le mode de transformation du granit dans cette circonstance ; la suite des faits lèvera d'ailleurs les doutes que ce simple énoncé pourrait laisser dans l'esprit de ceux qui ne sont pas familiarisés avec ces modifications.

En examinant plus attentivement ces masses injectées, on reconnaît qu'elles peuvent se diviser en deux catégories, dont l'une comprend celles dont l'ensemble est le résultat de remplissages effectués par intervalles, et dont l'autre renferme celles qui ont été le produit d'un seul jet. Les règles pour établir cette distinction sont très simples : ainsi, par exemple, toutes les fois que l'on verra les matières constituantes d'un filon se rattacher en quelque sorte d'une manière intime les unes aux autres, on sera en droit d'en conclure la cristallisation simultanée d'une même masse liquide qui en renfermait les élémens divers. Si, au contraire, le filon présente des parties fracturées, englobées dans des minerais de nature différente ; si ces mêmes minerais enveloppans affectent des positions indépendantes et se transportent subitement du toit au mur en formant autant de croisures secondaires dans un filon principal, alors on en déduira une différence d'âge avec autant de rigueur que les mineurs ont pu le faire pour des systèmes qui se rejettent en se coupant.

Ces distinctions établies, je mentionne expressément que les détails qui suivront auront uniquement rapport à la classe des filons produits d'un seul jet.

D'après ce qui a été dit plus haut d'une manière générale, on pourrait croire que ceux-ci ne doivent présenter que des mélanges confus de substances diverses, quelquefois même disséminées entre elles d'une manière intime, et il en serait évidemment presque toujours ainsi sans la force de cristallisation qui, libre d'agir pendant le refroidissement gradué des matières liquéfiées et maintenues en repos dans les fissures où elles se sont établies, tend à en isoler plus ou moins parfaitement les diverses parties, jusqu'au moment où un refroidissement complet vient mettre un terme à tout ce mouvement intestin.

La métallurgie et la chimie présentent des exemples nombreux de ces sortes de séparations, parmi lesquelles on peut citer celles qui ont lieu entre le plomb et le cuivre, le cuivre et l'étain, l'or et le cuivre, l'argent et le plomb, le zinc et le bismuth qui, fondus ensemble et refroidis brusquement, forment des alliages homogènes; tandis qu'une diffusion lente de leur calorique permet une sorte de triage en vertu duquel les métaux mélangés s'isolent presque complétement les uns d'avec les autres, ou bien forment des alliages différens du mélange primitif.

Les faits énumérés ci-dessus sont relatifs à des associations de métaux; mais si l'on examine des combinaisons de métaux et de métalloïdes, ces sortes de séparations par refroidissement se multiplient singulièrement: ainsi le fer, l'argent, le cuivre, le plomb métalliques, tendent constamment à s'isoler d'avec leurs sulfures respectifs; le graphite en excès d'avec la fonte, le phosphore d'avec le phosphure d'argent déjà saturé; d'un

autre côté encore, parmi les verres, nous avons de même les cristallites qui se forment au milieu des pâtes vitreuses dans lesquelles elles puisent leurs élémens, et enfin l'on trouve quelquefois parmi les scories d'affinage des silicates de peroxide de fer que leur couleur brune fait ressortir au milieu de la masse protoxidée qui les renferme.

Il est inutile de citer des faits analogues que nous présente la voie humide, parce qu'ils sont bien plus familiers aux chimistes; je me contente donc de faire observer qu'en vertu de la simplicité des lois de la nature, nous n'avons aucune raison valable à opposer au rapprochement que j'essaie d'établir entre les phénomènes de cristallisation des laboratoires et ceux des filons. Ainsi, tout porte à croire que la séparation des élémens minéralogiques des granits et des porphyres quartzifères est un phénomène du même ordre. Ces dernières roches forment même en général des masses beaucoup moins puissantes que les granits; il en est résulté, suivant l'accélération du refroidissement, de nombreuses différences de texture depuis l'état de développement cristallin parfait jusqu'à l'état pierreux, dans lequel ces porphyres ne présentent que des masses homogènes, à cassure esquilleuse, connues sous le nom de pétrosilex : c'est ainsi que l'analyse chimique a donné à M. Berthier pour les :

	Pétrosilex de Nantes.	Pétrosilex de Salhberg en Suède.
Silice.....	75,20	79,50
Alumine.....	15,00	12,20
Potasse.....	3,40	»
Soude.....	»	6,00
Chaux.....	1,20	»
Magnésie	2,40	1,10
Oxide de fer.....	»	0,50
	97,20	99,30

Les formules minéralogiques $B\,A^4\,S^{21}$ et $B\,A^3\,S^{21}$ de ces pétrosilex comparées avec la formule $B\,A^3\,S^{12}$ du feld-spath font reconnaître immédiatement un grand excès de silice intimement disséminée dans un magma dont les élémens n'ont pas eu la facilité de se séparer, soit à cause d'une fluidité originaire trop pâteuse, soit à cause d'un refroidissement trop accéléré. Cette conjecture est confirmée par la nature des kaolins de ces sortes de pétrosilex qui sont extrêmement maigres et souvent même très solides, à cause de cet excès de silice qui leur laisse un degré de résistance que les produits de l'altération aqueuse des feld-spaths purs ne sont pas susceptibles d'offrir.

J'ai dit précédemment qu'il fallait en quelque sorte un refroidissement complet pour mettre un terme à ce mouvement des molécules; en effet, la liquidité n'est pas indispensable pour qu'elles puissent se grouper d'une manière conforme aux affinités; il suffit que les corps soient simplement maintenus pendant un temps convenable dans un état de demi-mollesse incapable de les

déformer. C'est ainsi que Wohler a observé des plaques de fonte grise, à grain fin, qui, étant demeurées encastrées dans la maçonnerie des hauts-fourneaux pendant une année entière, ont pris le clivage cubique de la galène à grandes facettes; le verre à bouteille, les laitiers des hauts-fourneaux se dévitrifient de la même manière à des températures inférieures à celles qui les feraient couler; et du moment que cette particularité de cristallisation est admise, on peut aussi concevoir la séparation de molécules qui se grouperont suivant les affinités réciproques dont elles seront douées aux nouvelles températures par lesquelles elles passeront.

De tous les exemples que je pourrais citer à ce sujet, aucun n'est plus remarquable que le suivant, dont je dois la connaissance à M. Forchammer, professeur de chimie à Copenhague. Cet habile minéralogiste a reconnu que certains cristaux d'Arendal en Norwège présentent un mélange de grenat et d'amphibole inclus dans une pellicule affectant la forme cristalline de pyroxène. L'analyse qu'il fit des parties pyroxénique, amphibolique et grenat obtenues par le triage le conduisit à la décomposition générale suivante :

Pyroxène total. Grenat. Amphibole.

$$B\,B'^{4}\,S^{10} = B'\,S + (3B'\,S^{2} + B\,S^{3}) \text{ ou } B'^{3}\,B\,S^{6}$$

Cette transformation du pyroxène en deux minerais différens ne peut évidemment s'expliquer que par un premier refroidissement plus ou moins accéléré, duquel est résulté la combinaison et la forme pyroxène; puis un nouvel effet de chaleur, produit par l'arrivée de divers filons croiseurs, a disjoint cette première associa-

tion de manière à la convertir dans les deux nouveaux systèmes grenat et amphibole. M. Haussmann a d'ailleurs depuis plusieurs années fait connaître ses observations sur l'état spécial des divers minerais qui composent les masses d'Arendal, et elles viennent bien à l'appui de ces modifications. Quelques variétés de grenat, de colophonite, d'auzite et d'apatite y présentent surtout de nombreux indices de fusion, et cette circonstance est tellement frappante, qu'à la simple vue des échantillons de cabinet, ce célèbre voyageur put croire un moment qu'ils avaient été soumis à l'action d'une chaleur extérieure; cependant les associations de ces minerais tendaient à renverser cette idée préconçue; ainsi, par exemple, ils se montraient accompagnés de spath calcaire, lequel aurait dû être décomposé par cette température artificielle; de plus, un examen attentif de la texture de ces fossiles ne lui fit point découvrir les caractères vitroïdes d'une fusion ordinaire; enfin, tous ses doutes furent levés par l'inspection des gîtes. Les cristaux s'y montraient avec toutes les apparences indiquées plus haut, dans des positions où certes jamais le feu n'avait pu être appliqué par la main des hommes.

Ces cristallisations et ces sécrétions une fois admises, on peut se rendre immédiatement compte d'un grand nombre de phénomènes présentés par les filons de diverse nature, et dans ce premier travail je m'attacherai particulièrement à exposer ceux qui sont relatifs à la concentration de certains minerais autour de points donnés au centre des surfaces étendues, telles que les parois des roches encaissantes.

Ces faits ont depuis long-temps fixé l'attention des

mineurs, et les diverses circonstances qu'ils présentent ont donné lieu à des théories qui ne sont pas toujours susceptibles d'application ; c'est ainsi que l'on a eu recours surtout aux forces électriques pour amener les substances contenues dans les dissolutions aqueuses à se porter de préférence vers un point ou un autre ; quelquefois encore on a jugé à propos de faire intervenir des doubles décompositions chimiques en vertu desquelles la matière encaissante a servi à saturer les dissolutions, et par suite aussi à précipiter les substances dissoutes qui ont pu se déposer ainsi immédiatement contre leurs parois.

Toutes ces circonstances ont pu avoir lieu dans autant de cas particuliers ; mais on ne pourra disconvenir que les nouveaux détails sur lesquels je vais fixer l'attention s'expliquent d'une manière aussi simple par les lois générales de la cristallisation des matières hétérogènes. Je rappelle d'ailleurs que mon but n'est pas d'embrasser l'ensemble des faits, mais seulement d'expliquer certains cas, très nombreux il est vrai, et cependant restreints à la classe des filons d'origine plutonique.

Pour procéder d'une manière plus sûre, je commencerai d'abord par exposer quelques faits partiels ; cette marche synthétique fera connaître plus clairement la simplicité de la structure générale des filons que nous étudions.

Les dissolutions et les injections qui ont produit les filons ont dû naturellement être accompagnées d'une trituration plus ou moins complète des roches encaissantes, et de là proviennent les brèches si ordinaires dans leur intérieur. Chaque fragment de ces brèches, empâté dans

la masse liquéfiée, peut être considéré, dans le phénomène de la cristallisation des filons, comme un point d'attraction analogue à ces fils ou à ces baguettes que l'on introduit dans les cristallisoirs pour déterminer la formation des incrustations salines; tandis que l'eau-mère se porte dans les vides intermédiaires. Cette circonstance est reproduite avec exactitude dans les filons, comme les exemples suivans vont le démontrer.

Les mines d'Allevard renferment à la fois du quartz, du fer carbonaté, de la chaux carbonatée, du sulfure de fer, de la pyrite cuivreuse, et quelquefois des blendes et des cuivres gris. Ces minerais divers se trouvent dans certaines parties des filons, mélangés de telle manière, qu'il est impossible de ne pas leur supposer une origine simultanée; en outre, leur mélange devait former au moment de l'injection une masse pâteuse; car les nombreux fragmens du schiste encaissant ont été maintenus à distance les uns des autres; ce qui n'aurait pas eu lieu si la masse métallifère avait joui d'une liquidité parfaite, telle qu'on peut la concevoir d'une dissolution aqueuse; la pâte paraît de plus avoir été à l'état de fusion ignée, car les fragmens schisteux sont fortement durcis et décolorés; enfin, on concevra encore qu'après un mouvement aussi violent que celui de l'injection, le mélange des diverses matières devait être confus, et que des séparations régulières n'ont pu s'effectuer qu'en vertu d'un repos subséquent et de la cristallisation par le refroidissement.

Or, l'inspection des échantillons démontre que pendant ce mouvement moléculaire, la silice a commencé à se concréter autour des fragmens schisteux qu'elle enveloppe d'une croûte de quelques lignes d'épaisseur; le

carbonate de fer forme à son tour une seconde enveloppe autour du quartz précédent, et enfin les sulfures tapissent généralement les cellules restantes. Cet ordre de superposition est constant dans les divers échantillons de ces brèches.

La butte de Mercrug, près de la tour de Salvagny, dans le Lyonnais, est traversée par un filon composé de quartz et de spath fluor violet ; minerais qui empâtent des brèches granitoïdes provenant du détritus de la roche encaissante. Chacun des fragmens a attiré la chaux fluatée sur sa périphérie, et la silice a été repoussée de manière à combler tous les intervalles où elle forme souvent des druses tapissées de pointemens pyramidaux, parce que les morceaux granitiques étaient assez distans les uns des autres pour que la matière injectée ne pût remplir complétement les lacunes. Les échantillons de ces brèches à noyaux rougeâtres, enveloppés de zônes violettes et inclus dans la pâte blanche siliceuse, sont d'un fort bel effet.

Les filons de galène de l'Argentière, dans les Alpes dauphinoises, traversent une masse de quartzite d'environ 500 mètres de puissance, comprise entre un calcaire et un grès à anthracite. Les détails que je dois à l'obligeance de M. Bérard, directeur de ces mines, démontrent que le quartzite était déjà fissuré perpendiculairement à son extension longitudinale, lorsque la matière métallique a été injectée à la suite d'un mouvement qui a disloqué la masse dans un sens opposé aux séparations précédentes. Il en résulte que l'ensemble du quartzite présente deux séries rectangulaires de divisions. Celles qui sont disposées parallèlement à l'allure de la couche

ont formé les veines métallifères, lesquelles ont dû nécessairement subir de fréquens élargissemens et autres déviations à la rencontre des jointures préexistantes; leur extension a même quelquefois été telle, que deux rameaux détachés des bandes voisines se sont rencontrés en suivant les espaces entr'ouverts, et si la jonction n'a pas toujours été complète, c'est que les fissures les plus anciennes étaient probablement déjà remplies par une matière blanchâtre et incohérente qui paraît n'être autre chose qu'un détritus de la roche quartzeuse.

L'inspection seule de pareilles dislocations devait déjà faire pressentir la production d'une immense quantité de fragmens; aussi l'ensemble des filons n'est-il autre chose qu'une brèche consolidée par la matière injectée, consistant en galène et en baryte sulfatée, si bien contemporaines, que l'une est l'indice infaillible de la présence de l'autre. Cependant, l'effet attractif des fragmens du quartzite s'est encore manifesté par des séparations telles, que tous ses noyaux ont été enveloppés directement par la galène, et que la baryte sulfatée a été refoulée au delà de leur contact immédiat de manière à servir de ciment à l'ensemble de la brèche.

La mine de Pronal, près de Pont-Gibaud en Auvergne, a montré çà et là des colonnes plus élargies que le reste du filon, et renfermant une grande quantité de fragmens schisteux décolorés, englobés dans des sulfures de zinc et de plomb si intimement mélangés, que pour ainsi dire chaque lamelle cristalline de la blende était rendue métalloïde par une pellicule de galène; le quartz contemporain de ces sulfures a été refoulé dans

les petites druses où il forme des pointemens pyramidaux associés à des octaèdres de galène.

Il serait facile de citer un plus grand nombre d'exemples de ces sortes de phénomènes, et pour terminer, il me suffira de rappeler qu'ils sont depuis long-temps connus des mineurs allemands, qui avaient désigné cette substance particulière des filons sous le nom de *ringerz*, ou de minerai en anneau, à cause de la configuration annulaire que les diverses zônes de ces substances hétérogènes présentent dans la cassure des échantillons.

On pourrait croire au premier aperçu, dans l'hypothèse de la formation par voie plutonique, que la fusibilité plus ou moins grande aurait eu de l'influence sur cette cristallisation successive des matières minérales; ainsi le quartz et la baryte sulfatée, que l'on peut présumer être respectivement moins fusibles que le spath fluor, le fer carbonaté et la galène, auraient dû se fixer les premiers autour des noyaux de la brèche; cependant il n'en est pas ainsi; l'exemple d'Allevard prouve bien que la silice s'est concrétée avant le carbonate de fer, mais celui de Mercrug nous fait voir l'inverse par rapport au spath fluor; de même que la baryte sulfatée de l'Argentière n'est pas en contact immédiat avec les quartzites, et ainsi de suite. Ces contradictions nous amènent à conclure qu'elles dépendent d'une cause plus puissante que la simple solidification locale occasionnée par le contact réfrigérant des noyaux de la brèche. Leur température initiale devait être moindre que celle de la pâte injectée; mais on conçoit aussi qu'au bout de quelques instans l'équilibre de température a dû s'établir entre toutes les parties, et il ne reste plus d'autres cau-

ses de séparation que cette espèce d'affinité qui détermine des dépôts de nature spéciale, suivant les matières que l'on plonge dans des dissolutions complexes. Cette cause, quoique obscure, n'en est pas moins une des plus énergiques de toutes celles qui produisent des mouvemens moléculaires ; et si d'un côté elle accélère la cristallisation de certaines substances, d'un autre côté aussi elle paraît exercer des répulsions ; si bien qu'il nous suffira de rappeler, par exemple, la difficile cristallisation des sels contre les parois des vases enduits de suif.

Mais l'ensemble d'un filon n'est autre chose qu'un encaissement dans un pareil vase dont nous devons introduire la forme et la nature comme nouveaux élémens dans la question considérée dans tout son ensemble.

Les filons sont limités latéralement par des surfaces étendues, connues sous le nom d'épontes, et l'observation démontre en outre que dans le cas où leurs terminaisons en longueur et en hauteur sont naturelles, c'est-à-dire sans être occasionnées par des rejets ou par des arrêts brusques contre des roches étrangères, elles sont configurées en forme de coin obtus ou aigu ; en d'autres termes, la plupart des filons ne sont autre chose que des ellipsoïdes fortement aplatis, ou des disques lenticulaires plus ou moins réguliers, ordinairement tronqués à leur partie supérieure par l'absence d'un segment qui peut n'avoir jamais existé à cause de l'évasement naturel des fentes vers la surface, ou qui peut avoir été enlevé par diverses causes de dégradations. Cependant, comme on connaît des filons qui s'amincissent et s'oblitèrent de plus en plus à mesure qu'ils approchent du jour, et que les mêmes faits de configuration se reproduisent dans la

profondeur, notre énoncé général subsiste toujours. Les filons en chapelet ne sont autre chose qu'une série de pareils disques communiquant les uns aux autres par la prolongation des bordures cunéiformes ; on conçoit encore que l'énoncé précédent conserverait sa généralité, quand même les filons se ramifieraient vers leur terminaison ; car alors chaque rameau isolé se termine lui-même en forme de coin.

Quelque contradictoire que soit cette donnée avec certaines idées généralement adoptées, je ne chercherai pas à la démontrer en ce moment par des exemples qui me jetteraient en dehors de l'objet de ce mémoire, qui n'a pour but que d'examiner des phénomènes chimiques ; je l'énonce donc comme un fait démontré pour moi par l'observation d'un grand nombre de filons-fentes et surtout de filons-couches.

La forme générale d'un filon une fois déterminée, il nous reste à rechercher l'influence de la nature des parois ; et pour en concevoir la nécessité, imaginons un moment que le mélange liquéfié métallico-pierreux, qui constitue la masse exploitable, soit abandonné à lui-même dans l'espace.

Dans ce cas, il prendra naturellement la forme sphérique commune à tous les liquides placés dans la même condition ; et le refroidissement naturel déterminera sa subdivision en couches concentriques de nature diverse, qui suivant les cas passeront insensiblement les unes aux autres, ou bien se distingueront d'une manière nette et tranchée ; c'est ainsi que les astronomes et les géologues conçoivent que la masse terrestre est plus dense dans les parties centrales qu'à la superficie.

Comprimons maintenant une pareille masse de manière à lui faire prendre la forme ellipsoïdale, et les séparations produites n'en auront pas moins lieu, sauf les différences qui résulteront de l'inégalité des diamètres.

Nous venons de supposer que la matière était placée dans l'espace et n'obéissait qu'à la seule loi du refroidissement, tandis qu'ici elle se trouve encaissée dans des roches ; cette distinction n'empêchera pas la cristallisation et la sécrétion de suivre leur allure, mais avec la différence qui proviendra de l'influence des parois. Celles-ci reproduiront sur une échelle proportionnée les phénomènes de concentration locale déjà offerts par les noyaux des brèches, qui ne sont eux-mêmes que des parties aliquotes de la masse plus considérable des épontes ; en un mot, le fait essentiel de la séparation par couches concentriques persistera, à la seule modification près de l'interversion occasionnée par les forces attractives et répulsives inhérentes à la nature des roches encaissantes.

Ces prémisses posées, nous avons à déterminer la composition des filons vers les extrémités de leurs grands et petits axes, ou en d'autres termes, vers leur circonférence et vers leurs parois latérales ; et si ces faits ne rentrent pas dans l'énoncé théorique émis précédemment, nos conceptions devront être mises au néant.

Examinons d'abord la structure des filons par rapport à leurs épontes, et pour démontrer l'influence de celles-ci, reprenons encore les observations de M. Haussmann sur le filon d'Arendal.

Ce gîte, remarquable par son extrême complication, renferme à la fois du fer oxidulé, des paranthines, des grenats divers, des pyroxènes, des amphiboles variées,

de la chlorite, des calcaires, du phosphate de chaux, des pyrites, des sulfures de zinc et de molybdène, des borates, des oxides de titane et des titanates, du graphite, etc., etc. Tantôt ces divers élémens minéralogiques sont disséminés les uns dans les autres sous forme granulaire ; tantôt ils forment des bandes parallèles dans lesquelles il y a uniformité de mélange ; autre part, on y voit des séparations plus ou moins tranchées de certaines matières ; mais, au milieu de cette apparente confusion, on reconnaît un choix en vertu duquel certaines espèces se sont accumulées de préférence contre les parois du gîte. Celles-ci sont essentiellement le grenat, l'auzite et l'amphibole, qui sont tellement adhérens à la roche encaissante, que leur pénétration réciproque sur une certaine épaisseur constitue une véritable brasure ; d'un autre côté, le sphène, la pregnite, les borates, le spath calcaire et les pyrites, semblent avoir été repoussés dans les druses par suite du même mouvement électif qui a transporté les autres minerais vers les parties latérales.

Des faits pareils se reproduisent dans une foule d'autres circonstances, et notamment dans les filons des roches siliceuses, dont aucune personne douée de l'esprit de généralisation n'imaginera de séparer les circonstances de cristallisation d'avec celles qui ont dû se produire dans la classe des filons métallifères que nous envisageons. Un état de liquidité primitive leur étant commun, ils ont dû nécessairement passer par des phases analogues durant leur cristallisation, et de là les dispositions identiques que leurs élémens nous présentaient souvent.

Ainsi les rochers de gneiss très feld-spathique du fort Saint-Jean à Lyon, sont traversés par des filons d'une

roche euritique composée ordinairement de feld-spath rose, de mica blanc et de quartz, souvent peu visible à cause de sa dissémination. Quelques uns d'entre eux renferment en outre de la tourmaline, et dans ce cas, les cristaux de cette substance sont refoulés vers les parties médianes des filons où ils forment des nodules, des plaques alongées, hérissées de pointemens cristallins et enveloppées de nuages de quartz, que leur couleur et leur cassure font distinguer d'avec le feld-spath rose lamellaire environnant; celui-ci est réciproquement rangé en grande partie contre les épontes. Il est presque inutile de dire qu'il y a soudure intime entre ces filons quartzo-feld-spathiques et le gneiss encaissant; résultat que la similitude des élémens respectifs des parois et de la masse injectée, ainsi que la haute température initiale de celles-ci, faisaient prévoir; mais ce qui est plus remarquable encore, c'est que le gneiss encaissant étant très riche en feld-spath, on conçoit jusqu'à un certain point que ses cristaux ont dû servir de points d'attraction aux élémens identiques du magma injecté, tout comme on peut à volonté déterminer la cristallisation du nitre ou du sulfate de soude en introduisant dans la dissolution qui les renferme simultanément soit un petit cristal de nitre, soit un cristal de sulfate de soude. Ainsi donc le feld-spath de la roche encaissante semble avoir attiré à lui l'élément analogue du filon et repoussé la tourmaline, qui elle-même s'est enveloppée de l'auréole siliceuse.

Le mamelon de granit passant au gneiss, sur lequel a été construit le vieux château de Francheville, près de Lyon, est traversé par des filons minces, quartzeux, contenant du mica et du feld-spath; leur puissance n'est

que de trois à quatre pouces, et pourtant ils sont permanens sur une assez grande longueur.

La disposition de leurs élémens est telle, que le quartz occupe la portion mitoyenne des veines; tandis que le feld-spath s'est rangé presque entièrement contre les bordures; l'un ayant une couleur rose de chair, et l'autre étant d'un gris semi-opalin, la distinction est aisée à faire, et nous retombons dans les conditions précédentes de l'isolement produit par la nature des parois.

Ces exemples, choisis entre plusieurs autres, nous font déjà voir que les matières constituantes des filons peuvent affecter des dispositions zonaires ou linéaires dans leur essence transversale, quand toutefois des fragmens étrangers n'ont pas encombré la fente; circonstances dans lesquelles on a vu un développement de structure annulaire qui se rapporte cependant aux mêmes causes générales.

Nous venons d'examiner les résultats de l'influence que les parois latérales exercent sur la disposition des parties mitoyennes d'un filon. Il ne nous reste donc plus qu'à étudier ce qui s'est passé vers la circonférence. Si notre théorie est fondée, on doit concevoir *à priori* que le rapprochement des deux parois a dû y augmenter l'intensité de ces répulsions ou attractions cristallines dans la plupart des cas.

Le filon de Francheville déjà cité offre une belle démonstration de ce fait; car le feld-spath règne en quelque sorte seul, à l'exclusion du quartz, à l'approche des terminaisons cunéiformes.

Les mines de Chessy et de Saint-Bel nous présentent sous ce rapport des phénomènes développés sur une très

grande échelle et par conséquent encore plus convaincans. Les filons couchés qui forment l'objet de l'exploitation sont composés de pyrites cuivreuses et ferrugineuses distribuées dans des disques quelquefois bizarrement infléchis par la violence de leur injection dans les feuillets schisteux. Leurs parties centrales sont pour ainsi dire formées d'un mélange granulaire de pyrites, sans druses ni autres intervalles qui pourraient faire présumer des époques différentes de formation ; cependant, à mesure que l'on avance vers les extrémités horizontales de ces veines, on voit une diminution graduée dans la quantité de pyrite cuivreuse ; et réciproquement, il y a prédominance de la pyrite de fer, et surtout de la baryte sulfatée esquilleuse ou subcristalline qui était rare au centre. Plus loin encore, on observe que cette gangue renferme à peine quelques points pyriteux isolés ; en sorte qu'elle forme pour ainsi dire à elle seule la masse du filon. Il est bien entendu que dans la partie moyenne de cette extension on ne peut bien observer la transition que sur place, attendu que l'on peut à volonté détacher des échantillons plus barytiques ou plus pyriteux ; mais le fait important est que ces derniers deviennent moins abondans à mesure que l'on gagne l'extrémité ; en sorte que cette chaîne non interrompue ajoute encore à l'impossibilité de la supposition de formations effectuées à différens intervalles. En poursuivant cette série jusqu'aux dernières limites, vers les parties où le rapprochement des parois les amène presque au contact, on voit la baryte sulfatée disparaître à son tour pour faire place à des minerais feld-spathiques roses, mêlés de boules de quartz et de grains rares de pyrites ; enfin, le tout dégénère en

veinules quartzeuses de quelques lignes d'épaisseur souvent interrompues et s'arrêtant enfin complétement dans les feuillets schisteux.

Telle est la terminaison des veines les plus régulières du filon de Chessy ; et M. de Hennezel, directeur actuel de ces mines, qui a bien voulu revoir à ma demande la plupart de mes anciennes observations, leur a donné une authenticité qui ne laissera rien à désirer, en déposant dans la collection de la Faculté des Sciences de Lyon des échantillons de ces passages successifs.

Une séparation analogue paraît avoir lieu à Romanèche. Ce filon manganésien, encaissé dans le granit, présente dans sa partie septentrionale une série de renflemens quelquefois assez puissans pour former de véritables amas. Leur ensemble court sur une ligne à peu près nord-sud ; mais vers l'église du village, la direction change ; en même temps, le filon devient sensiblement moins puissant et s'appauvrit d'une manière graduée, en ce sens que le minerai ne forme pour ainsi dire plus que des boutons disséminés dans la fente et fortement chargés de ces détritus granitiques dont nous avons déjà parlé. La chaux fluatée et le quartz augmentent en proportion, et l'on commence à trouver les premiers indices de baryte sulfatée formant de petits centres cristallins clair-semés ; cette prédominance des gangues rend la masse inexploitable, au moins dans l'état arriéré de la préparation mécanique de ces mines.

En poursuivant à la surface du sol la direction du filon, on trouve à un quart de lieue des points précédens, toujours dans la même roche et avec la même orientation, des veinules de deux à trois pouces de puissance seule-

ment, composées de baryte sulfatée laminaire, mêlées de grains quartzeux, mais complétement privées de toute trace de manganèse.

Malgré la lacune que je viens d'indiquer, laquelle peut jeter quelque doute sur la connexion des masses, leur identité n'en est pas moins évidente pour moi, à cause de l'exactitude avec laquelle je les ai rencontrées dans la première dénudation où elles devaient se trouver d'après la marche du filon; ceci admis, on voit ressortir de cette disposition une circonstance extrêmement remarquable, que je vais développer.

Le minerai manganésien de Romanèche est la psilomélane de Beudant, dans laquelle la baryte est combinée directement avec le peroxide de manganèse. Or, d'après ce que nous avons dit, il semble qu'avec la première diminution en richesse du filon, coïncide aussi la présence de l'acide sulfurique qui, remplaçant l'oxide métallique là où il a manqué, constitue d'abord des nodules rares de sulfate de baryte disséminés au milieu du manganésite de la même base, et cette même substitution serait devenue complète tout-à-fait vers l'extrémité du filon.

Ce fait est donc beaucoup plus important que les autres sous les rapports chimiques; il ne consiste pas en un simple assortiment plus ou moins régulier de certaines gangues; mais il manifeste une séparation distincte de deux élémens électro-négatifs, le peroxide de manganèse et l'acide sulfurique; tandis que la base alcalino-terreuse est restée distribuée sur toute l'étendue du filon; de ces deux acides, le premier occupe les parties centrales, le second les parties extrêmes.

En vertu de quelle espèce de polarité cette séparation

s'est-elle effectuée ? Si nous en croyons les résultats chimiques ordinaires, l'affinité de l'acide sulfurique serait plus énergique que celle du peroxide manganésien ; mais les rôles n'ont-ils pas changé ici, comme ils changent dans bien d'autres réactions, quand de hautes températures viennent interposer leur médiation ? Les minéralogistes savent d'ailleurs tous à quel point l'union de la baryte et du manganèse est constante, et il en est de celle-ci comme des associations de la chaux et de la magnésie, des oxides de fer et de manganèse, du plomb et de l'argent, de l'or et de l'argent, du cuivre et de l'or, de l'antimoine et de l'arsenic, qui se montrent si fréquemment qu'elles ne sauraient être un effet du hasard. J'expose ces faits en m'abstenant de toutes conjectures, et mon seul but est de faire voir aux chimistes qu'une ample moisson leur est réservée pour le moment où ils prendront le parti d'étudier autre part que dans la sphère étroite de leurs laboratoires.

Après cette digression, revenons à notre objet essentiel.

Le simple fait de l'accumulation de certaines gangues vers les extrémités longitudinales des filons, est connu depuis long-temps des mineurs, qui pour la plupart ont pu faire l'observation d'un changement gradué dans leur longueur, en ce sens que certaines gangues, rares dans la partie noble, deviennent peu à peu prédominantes, au point de remplacer le métal ou de l'appauvrir tellement qu'il devient inexploitable. Ces transitions sont même assez marquées pour qu'il soit possible à un œil exercé de prévoir long-temps d'avance la privation au moins momentanée du métal. C'est ainsi que quand je voyais à

Pronal les premiers indices d'un rapprochement des parois accompagné d'une certaine prédominance de quartz esquilleux, il m'était facile de pressentir que plus loin celui-ci dominerait à l'exclusion du plomb; et effectivement, il ne restait bientôt autre chose que des veinules minces, encore chargées de quelques pyrites ferrugineuses qui me guidaient dans la découverte d'une nouvelle masse productive. On pourrait rejeter cet exemple comme n'étant pas concluant en faveur des filons produits d'un seul jet, puisque j'ai démontré dans un autre ouvrage que l'ensemble des filons de Pronal pouvait être considéré comme le résultat d'une série successive de formations dissemblables; cependant, il n'en demeure pas moins applicable à la circonstance présente, puisque je ne considère ici que le quartz esquilleux métallifère, contemporain aux sulfures de plomb et de zinc, dont l'apparition, constituant une époque déterminée, a pu donner lieu, pour sa part individuelle, aux mêmes phénomènes que si l'injection dans la fente eût été unique.

D'après notre définition générale des filons, on doit concevoir que des phénomènes analogues doivent se reproduire dans le sens vertical, et, sous ce rapport, les exemples ne nous manqueront pas plus que dans le cas précédent. Qui ne connaît, en effet, l'appauvrissement que le quartz occasionne dans la profondeur des filons de la Hongrie et du pays de Nassau; la baryte sulfatée dans ceux de Bigelsdorff et de Bieber, et la chaux carbonatée dans ceux du quartz de Schweidnitz et de Silberberg.

Dans les pays de Siegen et de Sain, les filons ferrugineux présentent, d'après les intéressantes observations de Schmidt, du fer spathique et du quartz avec quel-

ques traces seulement de minerais sulfurés dans les parties non altérées de leur région supérieure; mais dans les profondeurs le quartz devient prédominant, et le minerai de fer est remplacé par les minerais de cuivre sulfuré, pyriteux et panachés, dont les parties supérieures n'avaient manifesté que des traces.

Les filons de cobalt du même pays, qui dans les parties supérieures et moyennes montraient aussi du quartz, du cobalt et du fer, deviennent exclusivement siliceux et chloriteux dans les plus grandes profondeurs connues.

M. Weissenbach, qui a publié récemment une collection remarquable de faits sur les filons, a rappelé aux mineurs que Werner regardait comme infaillible la règle suivante : « Dans tout filon dont l'ensemble a « été formé par plusieurs introductions successives de « matières hétérogènes, ce sont les plus récentes qui « composent les parties supérieures et moyennes, et « elles s'amincissent graduellement vers la profondeur « où les élémens les plus anciens règnent à l'exclusion « des autres. »

Tout en rendant justice aux observations de Werner, qui sont réelles pour quelques filons, il croit devoir en combattre la généralité absolue par des exemples contraires au moins aussi nombreux, et très souvent il a vu dans les profondeurs une concentration de la barytine et de la fluorine que les parties supérieures n'avaient pas manifestée; ces circonstances qui ont été observées d'une manière très claire dans divers filons des mines du Kroner, du Sonnenwirbel, de Kimmelfürt et autres du district de Freyberg, viennent complétement à l'appui de notre manière d'envisager les faits.

La différence entre les résultats de Weissenbach et de Werner me paraît provenir de ce que ce dernier géologue cherchait à expliquer la formation de tous les filons par des infiltrations successives d'un liquide venant des parties supérieures, et l'on sait que le contraire peut se démontrer facilement : cette idée préconçue lui faisait découvrir des indices de stratification dans toutes les masses qu'il examinait, tandis que la plupart des séparations des matières minérales s'expliquent tout aussi facilement et d'une manière plus conforme aux faits à l'aide des seules forces de la cristallisation que nous invoquons pour certaines classes de filons.

Comme dernier exemple, je rapporterai le suivant, dont je dois la connaissance à MM. Lortet et Léon Hardt de Heidelberg, et qui me paraît des plus démonstratifs.

Le filon de Schriesheim, dans le grand-duché de Bade, est encaissé dans un conglomérat porphyrique ou granitique, modifié et orienté de l'O. N. O. à l'E. S. E., direction qu'il conserve en traversant deux vallées sur une étendue d'une demi-lieue ; sa puissance varie de deux pieds à deux toises. Son exploitation, prise depuis la surface du sol, a laissé dans la montagne une grande tranchée verticale qui a permis d'en étudier parfaitement la structure interne sur une hauteur de soixante-dix pieds. Il était composé de chaux fluatée, de calcédoine, de fahlun, de plomb sulfuré, de pyrite et de baryte sulfatée d'une extrême pureté dans les parties les plus puissantes. A mesure que l'on approfondissait, le quartz en rognons et les parties géodiques devenaient dominantes, puis enfin on n'a plus trouvé qu'un quartz ferrugineux renfermant seulement quelques cristaux de

baryte; on tenta, mais en vain, de retrouver le filon à une plus grande profondeur à l'aide d'une galerie, il avait été oblitéré complétement par le rapprochement successif du granit et du porphyre encaissant.

En résumé ces séparations sont entièrement indépendantes de la pesanteur spécifique des minerais, puisque la baryte sulfatée n'est pas plus pesante que la pyrite, et que sa densité est moindre que celle de la galène; d'ailleurs le quartz, substance comparativement légère, descend, dans la plupart des exemples cités, plus profondément que la baryte elle-même; enfin, si la pesanteur spécifique jouait un rôle dans ces phénomènes, comment expliquerait-on les séparations dans le sens horizontal?

L'ordre de fusibilité n'est pas plus observé que celui de la densité; il ne nous reste donc plus pour expliquer toutes ces circonstances, qu'à invoquer la tendance à la séparation par les forces de la cristallisation, et si nous les embrassons d'un seul coup d'œil, nous admettons que dans toute grande masse de matière hétérogène à l'état liquide, telle qu'a dû être celle qui a constitué la plupart des filons, il s'est produit pendant la solidification, un mouvement intestin en vertu duquel il y a eu concentration de certains élémens vers les parties centrales, et répulsion des autres vers la périphérie. Cette tendance a été favorisée dans certains sens par la nature chimique des parois comparativement à celle de la masse encaissée, et aussi par le rapprochement plus ou moins considérable de ces mêmes parois, d'où doivent résulter divers cas particuliers.

Si l'on considère d'un autre côté que les gangues sont

fréquemment de nature terreuse, et que telle est aussi celle des roches encaissantes, on concevra que l'espèce d'attraction occasionnée par les parties similaires respectives déterminera la condensation des gangues contre les épontes des filons, et réciproquement la répulsion des sulfures métalliques vers les parties médianes, ce qui est encore conforme aux observations générales, autant du moins que l'état pâteux des masses a pu le permettre.

Comme d'ailleurs les parois latérales se rapprochent l'une de l'autre à mesure que l'on se dirige vers la circonférence des filons, il en résulte que l'on peut représenter la constitution générale des filons d'injection simultanée par la formule hypothétique suivante : « Noyau « central ordinairement très chargé de sulfures, envi- « ronné d'une zône mitoyenne, composée d'un mélange « de sulfures et de gangues, et limité par des gangues « terreuses plus ou moins pures. »

On conçoit encore que les différences entre les divers diamètres de ces trois masses seront à la fois en rapport avec l'assortiment des matières du filon, et aussi avec la forme générale de l'ellipsoïde, c'est-à-dire qu'elles approcheront d'autant plus de l'égalité que les grands et petits axes de celui-ci seront eux-mêmes plus près d'être égaux entre eux, ou en d'autres termes que la forme générale sera plus sphérique.

Si, au contraire, l'ellipsoïde est très aplati, les mêmes différences entre les diamètres de ces trois masses seront d'autant plus considérables, que ceux que l'on compare entre eux seront plus obliques au petit axe ; le maximum de ces différences se trouvera dans le grand axe de l'ellipsoïde.

Une section horizontale ou verticale peu étendue et prise en un point quelconque du toit au mur d'un filon à parois homogènes, devra donner une disposition rubannée, dans laquelle chaque minerai constituant sera disposé symétriquement par rapport au grand axe.

Les épaisseurs de ces diverses zônes seront relatives à la prédominance de certaines matières les unes par rapport aux autres, et si l'une d'elles est trop peu abondante pour former une pellicule continue, elle indiquera néanmoins sa place par une série de nodules ou de cristaux distribués avec une certaine uniformité.

Quelles que soient les anomalies que divers accidens de détails pourront introduire dans cet énoncé général, il n'en demeure pas moins établi sur l'autorité d'un grand nombre d'exemples, et il mérite par conséquent d'être pris en considération par les mineurs.

Je me propose, d'ailleurs, de développer dans un autre mémoire une série de ces faits particuliers remarquables par leur singularité, mais qui rentrant toujours dans les mêmes lois de cristallisation, contribueront à faire ressortir la variété des phénomènes qu'elle est susceptible de produire.

Recherches sur les Densités de Vapeur (1);

Par M. Amand Bineau.

Les relations observées entre les pesanteurs spécifiques des corps gazeux et leurs équivalens, ont attaché un haut intérêt à la détermination des densités des gaz et des vapeurs. Ces densités ont plusieurs fois servi de base à la discussion des questions les plus profondes de physique générale. On en a tiré en chimie un immense parti, et elles paraissent destinées à fournir pour la classification naturelle des substances chimiques un des meilleurs caractères qu'on puisse appeler à son aide (2). Il m'a donc semblé utile de chercher à augmenter de quelques nouvelles données nos connaissances à cet égard.

J'avais d'abord l'intention de prendre pour sujet de cette thèse plusieurs séries comprenant un certain nombre de composés analogues, et j'avais particulièrement en vue la série des composés ammoniacaux. Mais les moyens de recherches que j'avais, en commençant mon travail, m'ayant en partie manqué peu de temps après, je me suis trouvé forcé de changer et de restreindre le plan que je m'étais primitivement proposé.

Les corps sur lesquels j'ai opéré ont été gazéifiés, tan-

(1) Thèse de physique présentée le 25 octobre 1837, à la Faculté des Sciences de Paris, pour obtenir le grade de docteur ès-sciences.

(2) Voyez le Traité de M. Thenard, 5e édit., t. v, p. 511.

tôt à l'aide de la chaleur, en suivant le procédé de M. Dumas ou celui de M. Gay-Lussac, tantôt sans élévation de température, en opérant dans le vide barométrique, ou bien en laissant la vaporisation s'effectuer soit dans de l'air sec, soit dans de l'hydrogène. Au surplus, j'indiquerai à l'article de chaque substance le procédé par lequel aura été obtenue la densité de sa vapeur, et je décrirai la marche des expériences dans lesquelles je me suis écarté des procédés ordinaires.

Acide azotique hydraté.

Cet acide avait été obtenu en redistillant de l'acide azotique purifié à la manière accoutumée, et ne prenant que les derniers produits de la distillation. La densité de sa vapeur fut déterminée par le procédé de M. Dumas, en opérant dans un bain de chlorure de calcium.

Dans un premier essai, le ballon fut fermé à la température de 145°. Retiré ensuite de la chaudière, il se trouva renfermer beaucoup d'acide hypoazotique, reconnaissable par sa couleur rouge intense. Mais cet effet ne se reproduisit plus dans les expériences suivantes, pendant lesquelles la température de la vapeur fut maintenue à un degré un peu moins haut.

I. Excès du poids du ballon plein d'air sur le poids du ballon plein de vapeur..... $0^{gr},050$
Température de la vapeur..... 128°
Pression atmosphérique..... $0^{m},748$
Température de l'air..... 15°
Capacité du ballon..... 464 cent. c.
Air restant..... 8 cent. cub.

II. Excès du poids du ballon plein d'air sur le poids du ballon plein de vapeur..... $0^{gr},065$
Température de la vapeur ..... 133°
Pression atmosphérique..... $0^{m},75$
Température de l'air ..... 10°
Capacité du ballon..... 431 cent. cub.

La pointe du ballon ayant été cassée dans le mercure, il s'est formé des vapeurs rutilantes, qui ont bientôt disparu et ont laissé 26 centimètres cube de gaz incolore. Mais ce gaz agité avec une dissolution de sulfate de fer a laissé à peine $\frac{1}{2}$ centimètre cube de résidu.

Les premières données assignent à l'acide azotique quadrhydraté une densité de vapeur égale à 1,28, et les secondes une densité de vapeur égale à 1,266. Ce qui fait voir que 2 volumes d'azote, 5 vol. d'oxigène et 8 vol. d'eau, doivent former 10 vol. de vapeur d'acide azotique hydraté, ou en d'autres termes, que la formule $\frac{Az^2O^5,4H^2O}{10}$ représente le volume de cette vapeur exprimé par les volumes de ses élémens. En effet, la densité calculée dans cette supposition serait 1,243. Les nombres déduits de l'expérience sont un peu plus forts. La différence peut être attribuée à quelque légère erreur d'observation ; puis, d'ailleurs, ne sait-on pas que beaucoup de corps gazeux ont une densité un peu plus forte que celle qui leur serait assignée par la théorie, tant qu'on ne les prend pas à une température supérieure à leur point de liquéfaction d'un grand nombre de degrés ? Or, le peu de stabilité de l'acide azotique ne permettrait pas de réaliser cette condition.

L'acide azotique quadhydraté nous présente donc le premier exemple d'un corps dont la somme des équivalens a besoin d'être divisée par 10, pour correspondre au volume de sa vapeur.

Ce singulier résultat m'a suggéré le désir de faire plus tard de nouveaux essais. N'ayant plus à cette époque de bonne balance à ma disposition, j'ai évalué le poids de l'acide resté dans le ballon, d'après la quantité d'ammoniaque nécessaire pour le neutraliser. La pointe affilée du ballon ayant été cassée dans de l'eau privée d'air, ce liquide en a rempli la capacité, et l'acide s'est trouvé répandu dans un volume d'eau égal à celui qu'il occupait étant en vapeur (1). Par conséquent, un certain volume de la liqueur représentait un pareil volume de la vapeur, en la supposant mesurée à la température où le ballon avait été fermé. D'un autre côté, en faisant dissoudre du gaz ammoniac dans son volume d'eau, j'ai obtenu une liqueur alcaline dont le titre m'était connu. Quelques gouttes de teinture de tournesol bien neutre (elle avait été traitée successivement par un peu d'acide et par du marbre pulvérisé) me servaient à reconnaître le moment où la neutralisation était accomplie.

Voici les données d'une expérience ainsi conduite :

200 cent c. Liqueur acide employée. { Le ballon avait été fermé à 134° ; la pression atmosphérique était $0^m,747$.

(1) Dans mes expériences, l'air avait été complétement expulsé par la vapeur ; s'il en fût resté, il eût été facile d'en tenir compte. Je me suis assuré d'ailleurs que l'eau qui n'entrait pas dans le ballon ne contenait aucune trace d'acide. Pour corriger l'effet de la dilatation du verre, le volume de l'acide avait besoin d'être augmenté de 3 à 4 pour 1000.

57,5 c. c. Ammoniaque qui l'a neutralisée. { Ce gaz, quand on l'a dissous, était à 19°; il supportait une pression de $0^{m},741$.

En ramenant par le calcul le volume de la vapeur acide et celui de l'ammoniaque à la température 0°, sous la pression 1 mètre, on trouve que $99^{cc},8$ de vapeur ont été neutralisés par $39^{cc},8$ d'ammoniaque, 4 volumes du gaz alcalin saturent donc sensiblement 10 volumes de vapeur d'acide azotique hydraté; ce qui s'accorde parfaitement avec le poids spécifique fixé précédemment.

Dans un quatrième essai, j'ai évalué la quantité d'acide au moyen d'une eau de chaux dont le titrage avait été obtenu en observant la quantité de gaz chlorhydrique qu'elle neutralisait. D'après la moyenne de plusieurs expériences, 1 volume de cette eau de chaux saturait $1^{vol.},01$ de ce gaz supposé à 0°, et sous la pression de 1 mètre.

50 cent. c. Liqueur acide employée { température de la vapeur 132° pression $0^{m},756$

10,2 cent. cub. Eau de chaux nécessaire pour sa neutralisation.

D'où l'on voit que $25^{vol.},4$ de vapeur azotique équivalent à $10^{vol.},3$ de gaz chlorhydrique. Ces nombres sont entre eux :: 10 : 4,05 ; rapport qui vient encore à l'appui des résultats précédens.

Acide formique hydraté.

Deux essais exécutés d'après le procédé de M. Dumas, m'ont donné un peu moins de 1,5 pour densité de la vapeur de l'acide formique hydraté; car sa vapeur à 133°

pesait à très peu près autant que son volume d'air à 18°. En supposant que 1 vol. de vapeur acide contînt $\frac{1}{2}$ vol. de vapeur d'eau, sa densité aurait dû être 1,594. Il semblerait donc que l'acide dont je m'étais servi avait attiré de l'humidité, qui diminuait le poids spécifique de sa vapeur.

En ayant préparé d'autre plus tard, j'ai vaporisé une goutte du liquide dans un tube gradué par le moyen indiqué par M. Gay-Lussac, et, après avoir mesuré le volume de la vapeur, je l'ai comparé avec le volume du gaz ammoniac qui a été absorbé par l'acide redevenu liquide.

La vapeur occupait un espace de $11^{cc},8$ à 109°, sous la pression $0^{m},754—0,075$. On y a ajouté $19^{cc},9$ d'ammoniaque, mesurés à 21°, sous la pression $0^{m},755—0,055$; et la portion non absorbée formait $11^{cc},6$ à 21°, sous la pression $0^{m},755—0,068$.

Ramenant par le calcul ces volumes à la température 0° sous la pression 1^{m}, on trouve :

Vapeur d'acide formique hydraté.....	$5^{cc},7$
Ammoniaque ajoutée.....	12 ,9
Ammoniaque non absorbée.....	7 ,4
Différence, ou ammoniaque absorbée.	5 ,5

Le formiate d'ammoniaque s'est donc formé avec des volumes de vapeur acide et de gaz ammoniac à très peu près égaux. Ce qui semble indiquer que la formule de l'équivalent de l'acide formique hydraté représente 4 vol. de sa vapeur, et que celle-ci doit peser spécifiquement 1,594. Je regrette de n'avoir pas eu la possibilité d'en déterminer la densité par des moyens plus directs.

Acide chlorhydrique hydraté.

L'acide chlorhydrique hydraté, dont le point d'ébullition est constant, contient 8 volumes d'eau en combinaison avec 1 vol. d'acide; car son analyse m'a donné seulement 0,20 d'acide réel.

J'ai déterminé la densité de sa vapeur à l'aide de moyens semblables à ceux que j'avais mis en usage en dernier lieu pour obtenir celle de la vapeur d'acide azotique hydraté. Voici les données des expériences :

I. Liqueur acide 110 { température de la vapeur 122°
pression $0^m,753$

Ammoniaque la neutralisant 9,0 { température 125°
pression $0^m,730$

D'une autre part, m'étant servi de l'eau de chaux titrée que j'avais employée pour l'acide azotique (voyez précédemment), j'ai trouvé qu'il en fallait $4^{vol.},05$ pour saturer 70 vol. d'acide.

II. Liqueur acide 200 { température 125°
pression $0^m,753$

Ammoniaque la neutralisant 15,7 { température 19°
pression $0^m,730$

De plus, 38 vol. d'acide ont été saturés par $2^{vol.},15$ d'eau

III. Liqueur acide 200 { température 132°
pression $0^m,755$

Ammoniaque la neutralisant 19,6 { température 19°
pression $0^m,645$

De plus, 100 volumes d'acide ont exigé pour leur saturation $5^{vol.},7$ d'eau de chaux.

Ces diverses expériences donnent pour le rapport du volume de l'acide hydraté en vapeur au volume de l'acide sec les nombres suivans :

	I.	II.	III.
D'après l'ammoniaque....	9,25	9,4	8,5
D'après l'eau de chaux....	8,9	9,0	8,8

Ces résultats sont moins concordans sans doute que ne l'auraient été ceux qu'on eût obtenus si aux mesurages employés avait pu être substituée la pesée de l'acide ou la pesée du chlorure d'argent qu'il aurait produit. Toutefois, ils me semblent établir d'une manière manifeste que 9 volumes d'acide chlorhydrique hydraté n'en contiennent qu'un de gaz anhydre. Un vol. de gaz chlorhydrique et 8 vol. de vapeur d'eau s'unissent donc sans condensation, et la vapeur du composé doit avoir pour densité $\frac{1,255 + 8 \times 0,620}{9} = 0,691$.

On pourrait admettre encore, et peut-être même avec plus de vraisemblance, que l'acide chlorhydrique hydraté, malgré la constance de son point d'ébullition, se détruit en se vaporisant, et que la vapeur qu'il fournit en bouillant n'est qu'un mélange de gaz chlorhydrique et de vapeur aqueuse, l'un et l'autre à l'état de liberté (1).

Acide sélénhydrique et tellurhydrique.

Les chimistes admettent généralement que les acides sélénhydrique et tellurhydrique renferment, comme

(1) MM. Dulong et Dumas m'ont fait remarquer qu'on pourrait

l'acide sulfhydrique, un volume d'hydrogène égal au leur. Cependant ce résultat auquel conduisent, il est vrai, des analogies très puissantes, n'a été démontré par aucune observation précise que je connaisse : j'ai voulu m'assurer de sa réalité par des expériences positives.

L'hydrogène sélénié chauffé pendant environ une demi-heure avec de l'étain dans une cloche courbe, s'est transformé en gaz hydrogène sans changer de volume. Sa densité calculée d'après cela est de 2,795.

Un mélange d'hydrogène et d'hydrogène telluré, soumis à la même épreuve, a également conservé sensiblement son volume ; ce qui permet de fixer par le calcul sa densité à 4,489.

Chlorure solide de cyanogène.

La comparaison des densités du gaz chlorure de cyanogène et de la vapeur du chlorure solide isomérique devait offrir de l'intérêt. La première densité ayant été établie par les expériences de M. Gay-Lussac, j'ai cherché à déterminer la seconde.

---

supposer une décomposition analogue dans l'acide azotique hydraté. Il serait possible en effet que les 10 volumes représentés par $Az^2 O^5, 4 H^2 O$ fussent un mélange de . $\begin{cases} Az^2 O^5 = 2 \text{ vol.} \\ 4H^2 O = 8 \text{ vol.} \end{cases}$

ou bien encore un mélange de . . . . $\begin{cases} Az^2 O^5, H^2 O = 4 \text{ vol.} \\ 3H^2 O = 6 \text{ vol.} \end{cases}$

mais il n'est pas permis de supposer que dans mes expériences l'acide azotique ait été converti en acide hypoazotique, car on aurait eu alors 13 vol. gazeux au lieu de 10.

Excès du poids du ballon plein de vapeur sur le poids du ballon plein d'air.....	$0^{gr},421$
Température de la vapeur.....	272
Pression de la vapeur.....	$0^{m},757$
Pression atmosphérique lors de la pesée..	$0^{m},748$
Température de l'air.....	9°
Capacité du ballon.....	199,5
Air restant.....	22,5
Densité de la vapeur.....	6,35
Densité calculée en supposant 6 v. de chlore et 6 v. de cyanogène condensés en 4...	6,39

Le chlorure de cyanogène solide fournit donc une vapeur trois fois aussi condensée que le gaz qui est isomérique avec elle. En admettant que dans les chlorures de cyanogène les formules qui représentent 4 volumes, sont aussi l'expression de l'équivalent, un équivalent du chlorure gazeux donnera lieu à un équivalent d'acide cyanique, mais l'équivalent du chlorure solide en produira deux d'acide cyanurique. Il y aura donc bi-section du groupe moléculaire, qui représente l'équivalent du chlorure de cyanogène solide, lors de sa transformation en acide cyanurique. Pour que ce groupe n'éprouvât pas de division, il faudrait donc que ce fût l'acide cyanilique qui prît naissance à la place de l'acide cyanurique.

Brômure de cyanogène.

D'après la volatilité que les traités de chimie assignent à ce composé, je m'attendais, lorsque j'en ai préparé, à le recueillir sur la cuve à mercure sous forme de gaz;

car la température était de 19°. Mais j'ai reconnu que le brômure de cyanogène restait encore solide à 40°, bien loin de se gazéifier à 15°, ainsi que les auteurs ont coutume de le rapporter.

Pour fixer le mode de condensation de ses composans, j'ai cherché le rapport du volume de sa vapeur au volume du gaz carbonique résultant de sa combustion.

I. Oxigène	8cc,62	Mesurés à la même température et ramenés par le calcul à la même pression.
Oxigène et vapeur de brômure de cyanogène	9 ,13	
Résidu obtenu après avoir ajouté un peu d'hydrogène et fait détonner	8 ,82	
Résidu laissé par la potasse	8 ,34	
Volume de la vapeur	0 ,51	
Volume de gaz carbonique produit	0 ,48	
II. Mélange d'oxigène et d'hydrogène	10 ,46	Ramenés à la même température et sous la même pression.
Même mélange et vapeur de brômure	11 ,54	
Résidu après détonnation	7 ,76	
Résidu après action de la potasse	6 ,71	
Volume de la vapeur	1 ,08	
Volume du gaz carbonique	1 ,05	

La différence qu'on remarque entre le volume de la vapeur du brômure de cyanogène et le volume d'acide carbonique fourni par sa combustion, doit être attribuée aux erreurs inévitables des mesurages. Pourrait-on effectivement s'étonner d'une erreur de 0cmc,03, après quatre mesurages d'une dixaine de centim. cubes?

Ainsi donc, le brômure de cyanogène en vapeur contient, comme le gaz chlorure de cyanogène, un volume de cyanogène égal à la moitié du sien. D'après cela, la formule $Br^2 C^4 Az^2$ correspond à 4 volumes, et la densité de la vapeur est exprimée par 3,607.

J'ai essayé, sans succès, de prendre la densité de la vapeur de l'iodure de cyanogène, en employant successivement le procédé de M. Gay-Lussac et celui de M. Dumas. Chauffé en présence du mercure, l'iodure de cyanogène n'a pas tardé à tapisser le haut de l'éprouvette où l'on opérait d'iodure mercuriel rouge; et d'une autre part, il a donné lieu à beaucoup d'iode libre, quand j'ai voulu mettre en usage la méthode de M. Dumas.

Peroxichlorure de chrôme.

M. Dumas, sachant que je me livrais à quelques recherches sur les densités de vapeur, a bien voulu me remettre les résultats qu'il avait obtenus sur celle du peroxichlorure de chrôme, et m'accorder l'honneur de les publier auprès des miens.

I. Excès du poids du ballon plein de vapeur sur le poids du ballon plein d'air sec..... 1^{gr},527
Température de la vapeur..... 147°
Hauteur du baromètre..... 0^{m},757
Température de l'air..... 25°,5
Poids de l'eau remplissant le ballon à 18°,5 432^{gr},2
Air resté mesuré sur l'eau à 22°..... 5 cent. c.
Densité de la vapeur..... 5,69

II. Poids de l'ampoule contenant la substance à vaporiser..... 0^{gr},973
Poids du flacon plein d'air sec..... 482,092
Poids du flacon plein d'air et de vapeur.. 484,600
Température de la vapeur..... 127°
Pression atmosphérique..... 0^{m},763

Température de l'air extérieur.....	24°
Air restant dans le flacon mesuré sur l'eau	308 c. c.
Capacité du flacon	873 c. c.
Densité de la vapeur.....	5,35

On voit que M. Dumas ne fit pas usage pour cette expérience d'un ballon à col effilé. Il y substitua un flacon à l'émeri. Ce fut à cause des difficultés qu'oppose à la fermeture des ballons effilés l'oxide de chrôme provenant de la décomposition de l'oxichlorure.

La moyenne des deux expériences est 5,5. Or, l'analyse de M. H. Rose, confirmée par les résultats qu'obtint M. Dumas à peu près à la même époque (1), nous apprend que le composé dont il s'agit est représenté par la formule $Cr^2 O^6$, $Cr Ch^6$. La densité qui correspondrait au poids atomique résultant de cette formule serait 32,896, dont le $\frac{1}{6}$ est 5,483. Donc, dans un volume de peroxichlorure de chrôme en vapeur, il y a 1 volume d'oxigène, 1 volume de chlore, et une quantité de métal qui formerait $\frac{1}{2}$ volume de vapeur dans l'hypothèse où l'oxigène et la vapeur de chrôme renfermeraient à volume égal un égal nombre d'atomes.

---

(1) Une certaine quantité du prétendu perchlorure de chrôme, traitée successivement par l'eau de baryte et l'azotate d'argent, a formé 2gr,885 de chrômate de baryte et 3,320 de chlorure d'argent. Le chrômate a donné 2,520 de sulfate de baryte : il contenait donc 1,660 de baryte et par conséquent 1,225 d'acide chrômique. D'où l'on voit que le composé analysé contenait des quantités de chrôme et de chlore qui étaient entre elles :: 1,041 : 0,813, c'est-à-dire dans le rapport de 1 at. du premier corps à 2 at. du second.

Iodhydrate d'hydrogène phosphoré.

La densité de sa vapeur fut obtenue en suivant le procédé de M. Dumas ; avec cette différence que j'ai employé un tube à la place d'un ballon, et qu'au lieu de peser le sel, j'ai mesuré à la fin de l'expérience le volume de l'hydrogène phosphoré qu'il contenait. Ce gaz fut mis en liberté par l'action de l'eau chargée d'un peu de potasse. La pointe effilée du tube fut cassée au milieu de cette dissolution, et lorsque l'eau alcaline eut pénétré dans le tube, j'enfonçai la pointe dans du mercure placé au dessous, afin de laisser entrer en présence du gaz une moindre quantité du liquide aqueux. Au surplus, j'ai tenu compte de l'hydrogène phosphoré qui dut s'y dissoudre, en supposant, d'après les données admises, que le volume dissous était le $\frac{1}{8}$ du volume de la liqueur. Enfin, après avoir absorbé l'hydrogène phosphoré par un sel de cuivre, j'ai obtenu pour résidu l'air qui était resté dans le tube avec la vapeur.

Voici les résultats de l'expérience :

Température de la vapeur.....	91°
Pression atmosphérique.....	$0^{m},751$
Gaz obtenu par l'action de l'eau alcaline	$7^{cc},2$
Température de ce gaz.....	21°
Volume de l'eau entrée dans le tube.....	$11^{cc},6$
Air restant.....	$0^{cc},2$
Capacité du tube.....	$19^{cc},8$

Ce qui donne, pour $19^{cmc},6$ d'iodhydrate en vapeur, $10^{cmc},1$ de gaz hydrogène phosphoré, l'un et l'autre étant

à la température de 91°; d'où il faut conclure que l'hydrogène phosphoré entre pour moitié dans le volume du sel, que par conséquent celui-ci résulte de volumes égaux d'hydrogène phosphoré et d'acide iodhydrique, réunis sans condensation, et qu'il a pour densité, à l'état de vapeur, la moyenne des densités de ses composans, c'est-à-dire 2,769.

Bromhydrate d'hydrogène phosphoré.

Comme l'acide bromhydrique n'est point compris parmi les gaz qui attaquent le mercure, il m'a semblé facile de fixer la densité de la vapeur du bromhydrate d'hydrogène phosphoré, en gazéifiant ce sel dans un tube gradué à la manière indiquée par M. Gay-Lussac, le décomposant ensuite par de l'eau ou un alcali, et comparant le volume de l'hydrogène phosphoré mis en liberté avec le volume du bromhydrate en vapeur. C'est ainsi effectivement que j'ai opéré. Mais j'ai reconnu que cette opération avait besoin, pour donner des résultats exacts, d'être très rapidement exécutée. Autrement le mercure décompose une quantité notable d'acide bromhydrique, et se recouvre d'une matière d'un jaune cuivré, qui est peut-être la combinaison de brômure de mercure et d'hydrogène phosphoré décrite par M. H. Rose, de sorte que toute évaluation précise devient impraticable. Il se pourrait, du reste, que cet effet provint de l'état d'impureté où se trouvait le mercure de la cuve que j'avais à ma disposition: il agissait également sur l'acide bromhydrique isolé, qu'il changeait en gaz hy-

drogène. Quoi qu'il en soit, j'ai pu rendre négligeable cette cause d'erreur en opérant avec rapidité.

	I.	II.
Volume de la vapeur.	13cc,3	19cc,4
Température de la vapeur	52°	39°
Pression de la vapeur.	0m,750 — 0,020	0m,753
Volume de l'hydrogène phosphoré humide	6cc25	10cc,2
Température de ce gaz	22°	21°
Pression de ce gaz	0m,750 — 0,046	0m,76
Volume de l'eau alcaline.	1cc,2	0cc,8

	I.	II.	
Volume de la vapeur.	8,12	12,75	Ramenés par le calcul à la tempér. 0° sous la press. 1m.
Volume de l'hydrogène phosphoré sec	3,95	6,41	

Il en est donc du bromhydrate d'hydrogène phosphoré comme de l'iodhydrate, un volume de sa vapeur contient $\frac{1}{2}$ vol. d'hydrogène phosphoré. Je me suis assuré que ce gaz se combinait avec un volume égal au sien d'acide bromhydrique. Ces deux gaz s'unissent donc sans condensation, et la densité de la vapeur du composé, étant la moitié de la somme des densités des composans, se trouve être 1,906.

Chlorhydrate d'hydrogène phosphoré.

Existe-t-il un chlorhydrate d'hydrogène phosphoré? Avant même d'avoir résolu cette question, on peut chercher à prévoir l'état physique sous lequel se présenterait le composé dont il s'agit.

L'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, solide à la température ordinaire, se réduit rapidement en vapeur à environ 80°: c'est donc vers cette température que doit

être placé son point d'ébullition. Celui du bromhydrate de la même base est bien moins élevé; il doit être peu éloigné de 30°. Voilà donc la différence de volatilité de l'iode et du brôme qui se fait sentir dans les combinaisons de leurs hydracides avec l'hydrogène phosphoré, tout comme elle se montre en beaucoup d'autres circonstances, et par exemple dans les éthers produits par ces mêmes hydracides. Dans le chlorhydrate d'hydrogène phosphoré, s'il existe, la tendance du chlore à affecter l'état gazeux doit pareillement manifester son influence. Etant donc plus volatil non seulement que l'iodhydrate, mais encore que le bromhydrate qui devient déjà un gaz à la température d'environ 30°, le chlorhydrate d'hydrogène phosphoré sera, selon toute apparence, gazeux à la température ordinaire.

Poursuivons les conséquences que permet d'établir l'analogie. Dans ce sel gazeux, le mode de condensation des composans devra être le même que dans l'iodhydrate et le bromhydrate, ou plutôt, afin de parler plus juste, comme dans ces derniers, la condensation devra être nulle. Partant l'hydrogène phosphoré et le gaz chlorhydrique occuperont, étant combinés, le même volume que s'ils étaient libres. Comme d'ailleurs, à l'union de ces deux corps ne présidera qu'une force très peu énergique, susceptible de céder même à des affinités très faibles, il pourra devenir fort difficile de prouver la réalité de leur combinaison.

Cependant, sans parler des analogies qui portent à faire admettre l'existence de cette combinaison, il y a un fait qui peut-être mérite d'être considéré comme décidant la question, c'est le fait observé par M. H. Rose,

que l'hydrogène phosphoré joint à l'acide chlorhydrique, acquiert, comme en s'unissant aux chlorures métalliques électro-négatifs, la propriété de devenir spontanément inflammable après l'action de l'ammoniaque liquide (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LI, p. 20). La permanence des volumes de l'hydrogène phosphoré et du gaz chlorhydrique après leur réunion est, je crois, le seul motif qui ait empêché M. Rose d'adopter immédiatement la conséquence naturelle de cette observation. Mais dès que l'on considère la volatilité des composés que forme l'hydrogène phosphoré avec les acides bromhydrique et iodhydrique, en ayant d'ailleurs égard à la densité de la vapeur de ces combinaisons salines, on est précisément conduit à conclure *à priori* que l'acide chlorhydrique et l'hydrogène phosphoré doivent, en se combinant, n'éprouver aucune condensation.

Ainsi donc, il paraît assez bien établi que le chlorhydrate d'hydrogène phosphoré n'existe pas seulement à l'état de combinaison avec le chlorure de titane, ainsi que l'a reconnu M. Rose; qu'il existe aussi à l'état de liberté, qu'il se forme par l'union directe de l'acide et de la base, et que sa densité étant la moyenne de celle de ses composans, est exprimée par le nombre 1,219.

J'ai essayé de condenser le chlorhydrate d'hydrogène par le froid. Mais la température atmosphérique était alors très élevée, et le mélange de sulfate de soude et d'acide chlorhydrique que j'ai employé comme frigorifique n'a produit qu'un froid de 12°; il n'y a point eu de condensation; on assurerait sans doute le succès de cette expérience, en faisant usage d'un mélange réfrigérant

très énergique, et joignant une augmentation de pression à l'abaissement de température.

Carbonate d'ammoniaque anhydre.

J'ai déjà fait voir dans un mémoire précédent que le carbonate d'ammoniaque anhydre donne par l'effet de la chaleur un volume gazeux égal à la somme des volumes des composans du sel. J'ai fait observer de plus que ce carbonate doit se trouver alors décomposé : car le produit gazeux développé par la chaleur conserve son état aériforme à une température inférieure à celle où il s'est produit.

En conséquence, la vaporisation à froid du carbonate d'ammoniaque m'a semblé offrir le seul moyen d'obtenir véritablement la densité de sa vapeur. Ayant donc pris un volume déterminé d'air sec qui était resté long-temps en contact avec une certaine quantité de ce sel, je l'ai traité successivement par l'acide oxalique et par la potasse, ou *vice versâ*, ainsi que je l'avais pratiqué pour analyser la vapeur du cyanhydrate d'ammoniaque.

Les volumes gazeux sont ici ramenés par le calcul à la même pression et à la même température.

	I.	II.	III.
Air et vapeur	11^{cc},50	12,87	13,36
Air et acide carbonique...	10 ,81	11,94	»
Air et ammoniaque	»	»	12,87
Air seul.....	10 ,50	11,42	11,99

D'où l'on déduit :

	I.	II.	III.
Volume de la vapeur.....	1^{ec},00	1,45	1,37
Volume du gaz carbonique.	0 ,31	0,52	»
Volume de l'ammoniaque..	»	»	0,88

Et d'où l'on voit que la vapeur du sel contient $\frac{1}{3}$ de son volume de gaz carbonique et $\frac{2}{3}$ de son volume de gaz ammoniaque. La condensation est nulle par conséquent, et la vapeur du carbonate d'ammoniaque a pour densité $\frac{1,524 + 2.0,591}{3} = 0,902$.

Dira-t-on maintenant que le carbonate d'ammoniaque, en se vaporisant à la température atmosphérique qui était de 20 à 30° lors de mes expériences, éprouve la même décomposition que par l'action de la chaleur? Je n'aurais aucune réponse péremptoire à opposer à cette objection, qui est peut-être réellement fondée. Je me bornerai à faire remarquer qu'à la température à laquelle j'ai opéré, l'air n'augmentait que d'environ $\frac{1}{4}$ de son volume en se saturant de vapeur sous la pression de 0^{m},75, et que par conséquent le carbonate d'ammoniaque n'avait qu'une force élastique d'environ 0^{m},08.

Sulfhydrate d'ammoniaque.

La densité de sa vapeur a d'abord été prise à chaud en comparant le volume du sel gazéifié aux volumes de ses composans.

5^{cmc},3 d'ammoniaque à 12°, sous la pression 0^{m},760, et une égale quantité de gaz sulfhydrique, ont été mêlés dans une cloche graduée. Ils se sont mutuellement condensés, et il n'est resté qu'une petite bulle de gaz.

Chauffé à 81°, le sel a fourni 13^{cmc},7 de vapeur à la pression 0^{m},760—0,007; ce qui équivaut à 10^{cmc},8 mesurés à la température de 12°, sous la pression de 0^{m},760, c'est-à-dire que la vapeur occupait sensiblement le même espace que les gaz composans séparés.

La solidification de la vapeur s'était faite à peu près à la même température que la vaporisation. Aucune circonstance ne tendait à faire croire que le sel eût été décomposé. Cependant je voulus éprouver si, en opérant à la température de l'atmosphère, j'obtiendrais le même résultat. J'en fis l'épreuve en vaporisant le sulfhydrate tantôt dans le gaz hydrogène et tantôt dans le vide barométrique.

I. Mélange d'hydrogène et de vapeur.....	7,12
Gaz resté après l'action de la potasse.....	5,51
Gaz resté après l'action de l'acide oxalique.	4,16
Volume de la vapeur.....	2,96
Volume de l'ammoniaque.....	1,35
II. Mélange d'hydrogène et de vapeur.....	6,81
Résidu laissé par l'acide oxalique.....	5,38
Résidu laissé par la potasse.....	3,79
Volume de la vapeur.....	3,02
Volume de l'acide sulfhydrique.....	1,59

Ces résultats montrent que la vapeur émise par le sulfhydrate d'ammoniaque dans l'hydrogène, contient la moitié de son volume d'ammoniaque et la moitié de son volume d'acide sulfhydrique.

III. Pression atmosphérique..... 0^{m},738

	Volume mesuré.	Différence des niveaux du mercure intérieur et extérieur.	Vol. calculé pour la pression 1m.
Gaz sulfhydrique	2cc,25	0m,140	1cc,345
Gaz ammoniaque	2 ,3	0 ,140	1 ,375
Vapeur formée par la réunion de ces deux gaz dans un tube barométriq.	23 ,8	0 ,626	2 ,665
Id. id. id.	26 ,3	0 ,637	2 ,656
Id. id. id.	22 ,15	0 ,617	2 ,680

En abaissant beaucoup le tube barométrique, la vapeur se condensait en grains cristallins, qui disparaissaient dès qu'on l'élevait de nouveau.

La somme des deux gaz introduits dans le tube barométrique forme 2,72, en les supposant mesurés sous la pression 1m. Les diverses expressions du volume de la vapeur donnent pour moyenne 2,67, c'est-à-dire un peu moins que cette somme. La différence est trop faible pour qu'on puisse l'attribuer à une condensation, et je crois même pouvoir en assigner la cause. Elle doit provenir de ce que les gaz introduits dans le tube ne sont pas entièrement montés dans la chambre barométrique, et ont laissé quelques bulles dans le trajet. Car de l'ammoniaque transvasée dans un tube barométrique, après avoir été mesurée dans un tube gradué, a perdu une portion très sensible de son volume. En transvasant de même de l'air atmosphérique, il n'a point éprouvé de diminution semblable. Je n'essaierai point d'expliquer ce résultat, dont il ne faut pas chercher la cause dans la présence d'un peu d'humidité; car les tubes barométriques avaient été soigneusement desséchés.

Comme moyen de vérification, un volume d'air égal à la somme de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique a été introduit dans un autre tube barométrique, et le volume qu'il y occupait a été comparé à celui qu'occupait de son côté, à la même hauteur, la vapeur du sulfhydrate. Le volume de l'air était 26,1, et celui de la vapeur 25,2. La différence est dans le même sens que précédemment.

En résumé, il reste indubitablement établi que si le sulfhydrate d'ammoniaque ne se décompose point en se vaporisant à la température de 20° dans l'hydrogène et dans le vide, le gaz ammoniaque et le gaz sulfhydrique s'y trouvent réunis sans condensation, ce qui fixe la densité de la vapeur à $\frac{1,178 + 591}{2} = 0,884$.

Tellurhydrate d'ammoniaque.

$1^{cmc},9$ d'ammoniaque à 20° sous la pression $0^{m},755$ et $8^{cmc},9$ d'un mélange d'hydrogène et d'acide tellurhydrique, réunis dans un tube gradué, se sont partiellement condensés en un sel blanc qui devait être saturé d'acide tellurhydrique; car les dernières portions de ce gaz introduites dans le tube n'ont point été absorbées. Le tout ayant été chauffé à 80°, le sel s'est vaporisé, et l'ensemble formait $13^{cmc},3$ sous la pression $0^{m},755 - 0,026$. Or, en ramenant par le calcul à la même température et à la même pression les volumes gazeux employés, on trouve pour leur somme $13^{cmc},5$. Par conséquent, il n'y avait point de condensation dans la vapeur du tellurhydrate d'ammoniaque.

D'un autre côté, ayant fait sortir les gaz non condensés après le refroidissement du tube gradué, j'ai chauffé de nouveau le sel restant, mesuré le volume de sa vapeur, et comparé ce volume avec celui du gaz qu'un fragment de potasse a dégagé du sel à l'aide de la chaleur. Par ce moyen, j'ai reconnu que le volume de la vapeur du tellurhydrate renfermait la moitié de son volume en gaz ammoniaque. La densité de la vapeur du tellurhydrate d'ammoniaque doit être en conséquence moyenne entre celles de ses deux composans, c'est-à-dire 1,324.

Le bisélénhydrate d'ammoniaque soumis à la même épreuve a laissé déposer du sélénium, et je n'ai pas donné suite à cette expérience.

Cyanhydrate et chlorhydrate d'ammoniaque.

Les résultats de l'action successive de l'acide oxalique et de la potasse sur la vapeur du cyanhydrate d'ammoniaque donnent lieu de croire qu'elle contient la moitié de son volume de vapeur cyanhydrique. En admettant qu'il en soit ainsi, et que ce sel soit formé d'équivalens égaux d'acide et de base, ses deux composans seront réunis sans condensation ni dilatation. Dès lors le poids spécifique de sa vapeur sera $\frac{0,950 + 0,591}{2} = 0,770$; ce qui mettra le cyanhydrate d'ammoniaque dans la même catégorie que ses isomorphes l'iodhydrate et le bromhydrate d'hydrogène phosphoré.

Il en est sans doute de même du chlorhydrate d'ammoniaque. J'ai fait il y a long-temps déjà deux essais par

la méthode de M. Dumas, pour déterminer la densité de sa vapeur. L'un m'a donné 1,2 pour l'expression de cette densité; mais la pointe du ballon avait été corrodée par la vapeur. L'autre fut exécuté à une température plus élevée et dans une fiole en verre vert qui ne fut nullement attaquée. La densité qui en résulterait est comprise entre 0,88 et 0,89. Or, en supposant nulle la condensation de ses élémens, le chlorhydrate d'ammoniaque en vapeur aurait sa pesanteur spécifique égale à 0,92. La différence n'est pas grande; j'aurais désiré néanmoins obtenir un résultat plus précis. Mais les circonstances ne m'ont pas permis de tenter à ce sujet de nouvelles expériences, non plus que de répéter celles que j'ai faites aussi sur la densité de la vapeur du fluosilicate d'ammoniaque et sur celle du fluosilicate de fluorhydrate ammoniacal : ces deux sels ayant laissé un résidu de silice en se vaporisant, je ne veux même pas relater les résultats obtenus, quoiqu'ils semblent assez bien d'accord avec la théorie.

Tableau des densités de gaz et de vapeurs dont la détermination fait l'objet de ce mémoire.

	Densités.	Formules atomiques correspondantes aux densités.
Acide azotique quadrhydraté..	1,27	$\frac{Az^2\,O^5,\,4H^2\,O}{10}$
Ac. formiq. hydraté, probablem.	1,59	$\frac{C^4\,H^2\,O^3,\,H^2\,O}{4}$
Acide chlorhydrique hydraté ..	0,69	$\frac{Ch^2\,H^2,\,16H^2\,O}{36}$

	Densités.	Formules atomiques correspondantes aux densités.
Acide sélénhydrique.....	2,79	$\frac{H^2\,Se}{2}$
Acide tellurhydrique.....	4,49	$\frac{H^2\,Te}{2}$
Chlorure solide de cyanogène..	6,39	$\frac{Ch^6.C^{12}\,Az^6}{4}$
Brômure de cyanogène.....	3,61	$\frac{Br^2.C^4\,Az^2}{4}$
Peroxichlorure de chrôme	5,52	$\frac{2Cr\,O^5,\,Cr\,Ch^6}{6}$
Iodhydrate d'hydrog. phosphoré	2,77	$\frac{I^2\,H^2,\,P^2\,H^6}{8}$
Brômhydrate id.....	1,91	$\frac{Br^2\,H^2,\,P^2\,H^6}{8}$
Chlorhydrate id.....	1,22	$\frac{Ch^2\,H^2,\,P^2\,H^6}{8}$
Carbonate anhydre d'ammoniaq.	0,90	$\frac{C^2\,O^2,\,Az^2\,H^6}{6}$
Sulfhydrate id.....	0,88	$\frac{S^2\,H^4,\,Az^2\,H^6}{8}$
Tellurhydrate id.....	1,32	$\frac{Te\,H^4,\,Az^2\,H^6}{8}$
Cyanhydrate id., probablement	0,77	$\frac{C^4\,Az^2\,H^2,\,Az^2\,H^6}{8}$
Chlorhydrate id.....	0,89	$\frac{Ch^2\,H^2,\,Az^2\,H^6}{8}$

Mémoire sur un nouveau Condensateur électrique ;

PAR M. PÉCLET.

Le nouveau condensateur se compose de trois plateaux en verre dépoli dont les surfaces ont été usées avec soin les unes sur les autres, et qui sont entièrement recouvertes de feuilles d'or collées avec de l'albumine. L'un de ces plateaux, que je désignerai par A, est fixé à un électromètre ordinaire à feuilles d'or ; sa surface supérieure est couverte de vernis. Le second, que je désignerai par B, est posé sur le premier ; il est verni sur ses deux faces ; une petite tige de cuivre dorée avec soin et non vernie est fixée horizontalement en un point de sa circonférence ; il porte à son centre, comme le plateau mobile des condensateurs ordinaires, une tige de verre qui sert à le mouvoir. Enfin, sur ce dernier plateau se trouve un troisième plateau C, percé à son centre d'un orifice à travers lequel passe la tige du plateau B ; le plateau C est verni au dessous seulement, et son orifice central est garni d'un tube de verre qui enveloppe la tige du plateau B, mais d'une moindre hauteur.

Voici de quelle manière on se sert de cet appareil. On touche le plateau supérieur avec le métal dont on veut reconnaître l'action sur l'or, et on met le plateau B en communication avec le sol ; on supprime cette communication, on soulève le plateau C et on touche le plateau

A ; on répète cette manœuvre un certain nombre de fois ; enfin, au moyen de la tige du plateau B, on soulève à la fois les plateaux B et C ; les feuilles d'or de l'électromètre divergent d'autant plus que le nombre des contacts a été plus grand.

La cage qui renferme les lames d'or est formée de glaces parallèles et elle est posée sur un trépied à vis garni, d'un côté, d'une plaque verticale percée d'un petit trou, et de l'autre, d'une portion de cercle divisé vertical dont le centre est à la même hauteur que le trou de la plaque et l'extrémité supérieure des lames d'or : c'est en regardant par le trou de la plaque qu'on observe la déviation.

Pour donner une idée de la puissance de cet appareil, je rapporterai deux séries d'expériences. En touchant le plateau supérieur avec un fil de fer après 1, 2, 3, 4, 5 et 10 contacts, les feuilles d'or ont été écartées de $9\frac{2}{3}$, 20°, 25°, 31°, 41 et 88.

En touchant le plateau supérieur avec un fil de platine, un seul contact n'a produit qu'une faible déviation, qui s'est élevée à 15° après trois contacts et à 53 après 20.

Les expériences avec le platine ont été faites en employant un fil de platine qui venait d'être rougi dans la flamme d'alcool, et en lavant les mains avec de l'eau distillée. Je m'étais assuré d'avance, en effectuant un grand nombre de contacts successifs dans lesquels je touchais le plateau supérieur avec le doigt, que les plateaux ne recélaient point d'électricité.

Le fait nouveau du développement de l'électricité par le contact de l'or et du platine, a été aussi constaté directement au moyen d'un condensateur simple et d'une

extrême sensibilité obtenue en donnant aux couches de vernis une épaisseur convenable et en rendant leurs surfaces parfaitement planes.

Au moyen du condensateur double et du condensateur ordinaire, j'ai reconnu que tous les métaux sur lesquels j'ai opéré étaient positifs par rapport à l'or, et que ces métaux rangés dans l'ordre de leur faculté électro-motrice, par rapport à l'or, se plaçaient ainsi qu'il suit :

Zinc,
Plomb,
Étain,
Bismuth,
Antimoine,
Fer,
Cuivre,
Argent,
Platine.

Les effets produits par le bismuth, l'antimoine et le fer, diffèrent si peu les uns des autres, que je n'ai pu les classer qu'en prenant les moyennes d'un grand nombre d'expériences.

Il est évident, d'après les dispositions de l'appareil, que la quantité d'électricité mise en liberté, qui fait diverger les lames d'or, est proportionnelle au nombre des contacts; or, il résulte de nombreuses expériences que jusqu'à 20° environ, la déviation est proportionnelle aux nombres des contacts ; ainsi jusqu'à cette limite la déviation est proportionnelle aux quantités d'électricité. Il serait facile de faire une table qui donnerait les quantités d'électricité correspondantes aux déviations qui dé-

passent 20°, puisque ces quantités sont proportionnelles aux nombres des contacts.

Les condensateurs simples ou multiplicateurs ne peuvent point cependant servir à déterminer les rapports des effets produits par le contact de l'or et des différens métaux, attendu que ces rapports varient notablement avec l'épaisseur des couches de vernis des plateaux, comme je m'en suis assuré en comparant les résultats d'expériences faites avec différens appareils.

L'instrument que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie, étant d'une sensibilité en quelque sorte indéfinie, offre à la physique un nouveau moyen d'investigation qui, je l'espère, contribuera à éclaircir les phénomènes singuliers qui se produisent dans le contact des corps.

FIN DU TOME SOIXANTE-HUITIÈME.

Jours.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	733,35	+19,3		737,92	+23,4		737,44	+21,9		737,51	+20,0		+24,8	+10,5	Nébuleux.	S.
2	736,35	+21,2		735,71	+24,4		734,77	+23,4		735,75	+20,6		+26,7	+18,6	Couvert.	S. O.
3	734,12	+20,2		735,97	+22,6		735,31	+22,3		735,34	+19,6		+24,0	+16,4	Nuageux.	O. fort.
4	732,37	+22,0		731,97	+24,5		730,98	+23,4		730,25	+20,3		+25,6	+15,9	Très nuageux.	O. S. O.
5	747,31	+19,0		746,74	+20,0		746,37	+22,3		749,69	+16,2		+25,6	+13,3	Pluie abondante.	S.
6	750,93	+16,2		750,10	+20,9		749,35	+20,6		751,50	+14,9		+22,9	+12,9	Nuageux.	S. O.
7	755,20	+17,3		752,46	+20,2		754,11	+18,0		756,60	+15,4		+20,3	+13,9	Très nuageux.	O. S. O.
8	759,22	+17,5		758,31	+18,3		759,92	+15,7		762,27	+14,0		+20,1	+12,0	Nuageux.	O. S. O.
9	764,09	+17,0		765,34	+19,3		765,24	+20,7		762,52	+13,0		+22,1	+10,1	Nuageux.	O. N. O.
10	761,90	+20,3		761,51	+25,3		760,42	+24,5		760,77	+20,4		+25,9	+11,1	Vaporeux.	O. N. O.
11	761,12	+22,3		760,90	+25,3		760,16	+27,0		760,24	+21,3		+28,5	+15,1	Beau.	O.
12	760,56	+26,0		759,56	+28,6		758,44	+30,1		758,44	+24,8		+32,0	+16,0	Serein.	S.
13	758,75	+19,9		758,64	+22,2		758,10	+25,4		760,06	+18,0		+24,4	+16,8	Serein.	N. O.
14	761,38	+18,0		760,98	+19,9		760,46	+20,0		760,37	+16,0		+21,1	+12,7	Nuageux.	N. O.
15	759,54	+17,6		758,45	+20,1		758,02	+21,1		759,60	+16,0		+22,2	+ 9,6	Très nuageux.	N. O.
16	759,15	+15,8		758,55	+18,4		757,51	+20,5		757,25	+17,5		+21,5	+ 9,9	Serein.	N. E.
17	760,06	+16,2		760,07	+18,6		760,52	+19,5		761,65	+17,2		+20,0	+11,2	Couvert.	E. N. E.
18	762,75	+16,6		762,57	+18,9		761,62	+20,5		761,52	+16,9		+21,0	+13,4	Serein.	N.
19	760,00	+20,0		758,47	+25,5		756,76	+24,9		754,97	+21,0		+26,0	+12,9	Très nuageux.	S. S. O.
20	754,25	+18,8		752,84	+22,6		751,40	+23,5		748,82	+17,7		+24,9	+13,9	Couvert.	O. S. O.
21	745,92	+18,5		745,82	+22,9		745,71	+22,8		746,50	+17,4		+24,1	+14,7	Nuageux.	O. S. O.
22	745,23	+18,1		744,59	+21,0		745,87	+20,5		745,55	+12,3		+22,0	+12,0	Pluie.	O. S. O. violent.
23	745,56	+12,4		746,80	+15,0		747,75	+17,2		751,02	+13,8		+17,2	+10,7	Couvert.	O. S. O.
24	736,00	+15,9		737,09	+16,9		737,52	+17,4		738,72	+13,0		+18,0	+11,5	Très nuageux.	O. N. O.
25	760,51	+16,0		760,02	+18,5		759,42	+19,0		758,50	+14,5		+20,5	+10,2	Nuageux.	O. S. O.
26	758,87	+17,5		759,55	+19,5		759,48	+20,0		760,67	+15,0		+21,6	+14,8	Nuageux.	N. O.
27	761,52	+16,0		760,98	+20,9		760,56	+21,4		760,59	+17,8		+22,2	+11,8	Nébuleux.	N. O.
28	759,55	+20,7		757,86	+24,0		755,94	+25,2		752,89	+20,2		+26,0	+14,5	Nuageux.	E. N. E.
29	750,29	+17,8		751,01	+20,5		753,12	+19,4		758,91	+12,5		+21,4	+17,0	Couvert.	O. S. O.
30	762,55	+15,4		761,56	+16,2		760,49	+17,5		760,95	+12,9		+18,0	+ 6,8	Nébuleux.	N. O.
31	761,46	+12,0		761,00	+16,2		760,27	+18,8		760,36	+15,8		+19,2	+ 3,4	Beau.	O.
1	733,84	+19,2		735,28	+21,8		735,09	+22,0		735,88	+17,7		+25,6	+14,0	Moyenne du 1er au 10.	Pluie en centimètres
2	739,75	+19,1		739,08	+21,9		738,28	+25,0		738,29	+18,6		+24,2	+13,1	Moyenne du 11 au 20.	Cour. 4,258
3	735,16	+16,2		735,08	+19,2		734,88	+19,9		735,81	+14,8		+20,9	+12,0	Moyenne du 21 au 31.	Terrasse. . . 4,056
	736,35	+18,1		736,45	+20,9		736,04	+21,6		736,60	+17,0		+22,9	+13,0	Moyennes du mois	+ 18,0

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES

DANS CE VOLUME.

Sur la Constitution des Acides Organiques; par JUSTUS LIEBIG. 5

Sur le Courant Electrique ou propre de la Grenouille; second mémoire sur l'Electricité animale, faisant suite à celui sur la Torpille; par M. CHARLES MATTEUCCI. 93

Réclamation contre la manière inexacte avec laquelle MM. Despretz et Péclet ont rapporté les expériences de MM. Forbes et Melloni sur la Polarisation de la Chaleur; par M. MELLONI. 107

Observations météorologiques du mois de mai. 112

Nouvelles Recherches sur la Composition des Alcalis organiques; par M. V. REGNAULT. 113

Quelques Réflexions de Chimie; par M. J.-P. COUERBE. 161

Tremblement de terre du Chili. 204

Extraits de plusieurs lettres de M. PENTLAND à M. ARAGO, datées de la Paz (république de Bolivia). 205

Mémoire sur la Fermentation vineuse; par M. CAGNIARD-LATOUR. 206

Nouvelle Pissette; par A. LEVOL. 222

Observations météorologiques du mois de juin. 224

Recherches sur la Nature de l'Acide Urique; par MM. F. WOELHER ET J. LIEBIG. 225

Sur les Produits qui résultent de l'Action lente de la Chaux sur le Sucre; par M. H. BRACONNOT. 237

Observations sur la cause qui produit la Fonte hâtive de la Neige autour des Plantes ; par M. Melloni. 341
Observations météorologiques du mois de juillet. 352
Modifications que la Chaleur fait éprouver aux Acides Tartrique et Paratartrique ; par M. Edmond Frémy. 353
Sur quelques Circonstances de la Cristallisation dans les Filons ; par M. J. Fournet. 389
Recherches sur les Densités de Vapeur ; par M. Amand Bineau. 416
Mémoire sur un nouveau Condensateur électrique ; par M. Péclet. 442
Observations météorologiques du mois d'août. 446

FIN DE LA TABLE.